RHAC
DJW

MIKROCHIMICA ACTA

HERAUSGEGEBEN VON / EDITORIAL BOARD / PUBLIÉ PAR
A. A. BENEDETTI-PICHLER - New York · G. BLIX - Uppsala
C. DUVAL - Paris · F. FEIGL - Rio de Janeiro · J. HEYROVSKÝ - Praha
P. L. KIRK - Berkeley · H. LIEB - Graz · F. A. PANETH - Mainz
R. STREBINGER - Wien · C. L. WILSON - Belfast
M. K. ZACHERL - Wien

MITHERAUSGEBER / ASSISTANT EDITORS / RÉDACTEURS ADJOINTS
E. ABRAHAMCZIK - Ludwigshafen/Rhein · H. K. ALBER - Philadelphia
R. BELCHER - Birmingham · N. D. CHERONIS - New York
F. HECHT - Wien · W. KIRSTEN - Uppsala · A. LACOURT - Bruxelles
W. C. McCRONE - Chicago · A. L. THOMPSON - Montreal
PH. W. WEST - Baton Rouge · M. L. WILLARD - State College

SCHRIFTLEITUNG / EDITORIAL OFFICE / RÉDACTEUR EN CHEF
M. K. ZACHERL - Wien

1957
SECHSTES HEFT (SCHLUSSHEFT)
MIT 22 TEXTABBILDUNGEN
ABGESCHLOSSEN AM 14. OKTOBER 1957

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1957

Mikrochim. Acta

Die Zeitschrift

„Mikrochimica Acta"

erscheint ab 1957 zu einem festen Jahresbezugspreis. Im Jahre 1957 wird ein Band von etwa 800 Seiten Umfang zum Jahresbezugspreis von S 660.—, DM 110.—, sfr. 113.—, £ 26.—, $ 9/7/- erscheinen. Der Band setzt sich aus 6 Heften zusammen, die in Abständen von etwa 2 Monaten herausgegeben werden.

Zur Veröffentlichung gelangen Originalarbeiten aus dem Gebiet der allgemeinen und angewandten Mikrochemie in deutscher, englischer und französischer Sprache, wenn sie nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen umfassen. Die Reihenfolge der Veröffentlichung richtet sich im allgemeinen nach dem Datum des Eingangs der Manuskripte bei der Redaktion.

Für die Zeitschrift bestimmte Manuskripte aus USA. und Canada sind zu senden an:

Editor of „Mikrochimica Acta", Department of Chemistry, Queens College, Flushing, N. Y., USA. (Dr. A. A. Benedetti-Pichler)

Sonstige Manuskripte in englischer Sprache sind zu senden an:

Dr. C. L. Wilson, Department of Chemistry, The Queen's University, Belfast

Manuskripte in französischer Sprache sind zu senden an:

Prof. Clément Duval, Laboratoire de Recherches micro-analytiques de l'E. N. S. C. P., 11, rue Pierre Curie, Paris, 5

Manuskripte in deutscher Sprache sind zu senden an:

Prof. Dr. M. K. Zacherl, Wien, I., Mölkerbastei 5

Geschäftliche Mitteilungen sind zu richten an:

Springer-Verlag, Wien, I., Mölkerbastei 5
Fernsprecher: 63 76 71 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien

Grundsätzlich werden nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, diese auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen. Mit der Annahme und Veröffentlichung des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder auf den Verlag über. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

1957 **Inhaltsverzeichnis** 6. Heft

Seite

Cheronis, N. D., and **M. C. Zymaris.** The Microdetermination of Reducing Sugars in Blood by Means of *p*-Anisyl Tetrazolium Blue 769

Gagliardi, E., und **H. Reimers.** Untersuchungen und analytische Verwertung von Tripelsalzen vom Typus $NaMe(II)(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot x\,H_2O$ 784

Musil, A., und **R. Pietsch.** Metallfällungen mit Methylphenylarsinsäuren 796

Musil, A., und **W. Haas.** Bestimmung von Vanadium mit β-Benzoylphenylhydrazin 803

Ballczo, H., G. Doppler und **A. Lanik.** Eine rasche Fluor-Mikrobestimmung durch Destillation und Absorption 809

Derkosch, J., und **H. Neuninger.** Das spektroskopische Verhalten von Kupferlegierungen im fremdgezündeten Abreißbogen 823

Roth, H., und **Ph. Schuster.** Bestimmung von Säureamiden 837

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Department of Chemistry, Brooklyn College, Brooklyn 10, N. Y., and
The Isaac Albert Research Institute, Brooklyn 3, N. Y.

The Microdetermination of Reducing Sugars in Blood by Means of *p*-Anisyl Tetrazolium Blue*

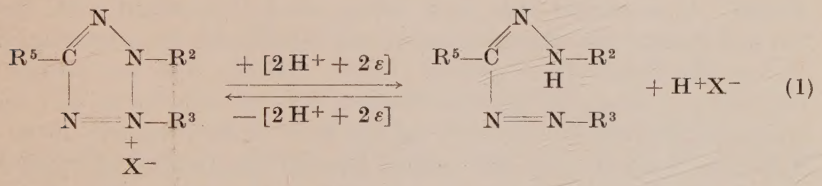
By

Nicholas D. Cheronis and Michael C. Zymaris

With 2 Figures

(Received March 10, 1957)

Previous reports from this laboratory[1–5] described the microdetection of sugars and other compounds containing readily reducible groups by means of tetrazolium salts. The solutions of the quaternary ammonium salts are colorless, soluble in water, and on reduction yield highly colored substances called formazans which are intensely colored and insoluble in water.



(1)

Tetrazolium salt
X = Cl^-, Br^-

Formazan

Owing to this property and the low reduction potentials of a number of these salts, they have found use in the detection and study of reducing enzyme systems and in the detection and estimation of reducing functions of organic compounds[1–7].

The number of tetrazolium salts reported from this laboratory is about 35. It has been established that it is the tetrazolium ion which acts as an oxidant in alkaline media and that the threshold of stability for 2,3,5-triphenyl tetrazolium chloride is at p_H 12.45[4]. Most tetrazolium salts are stable at this p_H, but a number are not. Of the tetrazolium salts which have been studied, two have been selected which give readily

* Dedicated to Professor *Hans Lieb* on occasion of his 70th birthday.

perceived colors on reduction, such as violet and blue, and further detect smaller concentrations of reducing functions than triphenyl tetrazolium chloride. One of these is a monotetrazolium salt and is designated as *biphenyl tetrazolium violet* (2,5-diphenyl-3-*o*-biphenyl tetrazolium chloride); the other is *p-anisyl tetrazolium blue* (2,2′-diphenyl-5,5′-*p*-anisyl-3,3′-dimethoxy-4,4′-biphenylene ditetrazolium chloride). By means of the *p*-anisyl tetrazolium blue it is possible to detect 1 μg/ml of many reducing sugars, whereas the sensitivity of the triphenyl tetrazolium salt is 7 to 10 μg/ml.

The use of the triphenyl tetrazolium salt for the determination of reducing sugars in blood was reported by *Fairbridge, Willis* and *Booth*[8] and by *Skupp* and *Cheronis* from this laboratory[9]. The results of both groups of investigators indicated that the method based on the use of 2,3,5-triphenyl tetrazolium chloride was not reliable at low concentrations of glucose. The present paper reports a critical study of the quantitative determination of glucose by means of 2,3,4-triphenyl tetrazolium chloride and the development of a method based on the use of *p*-anisyl tetrazolium blue, which permits the estimation of reducing sugars at very low concentrations.

Determination of Glucose by Means of Tetrazolium Salts

Fig. 1 shows two calibration curves for the determination of glucose with 2,3,5-triphenyl tetrazolium chloride. Curve *A* was obtained by the procedures of *Fairbridge* et al.[6]; curve *B* by that of *Cheronis* and *Skupp*[7]. It is evident that both curves are not in accord with *Beer*'s law and further that the methods are not suitable for the determinations of low concentrations of glucose. Curve *B* shows that the method of *Cheronis* and *Skupp* gives proportionality between absorbance and sugar content, attributed to the lower p_H and more uniform control of the p_H during the reduction by this method than by the method of *Fairbridge* et al. The procedure of *Cheronis* and *Skupp* with 2,3,5-triphenyl tetrazolium chloride is applicable to 0.6 ml of blood or serum deproteinized with tungstic acid. The results obtained by this method with 70 samples of blood are in close agreement with those obtained using the Folin-Wu macro method. However, amounts of 20 to 30 μg of glucose escape detection, which corresponds to 35 to 50 mg sugar per 100 ml of blood. This is considered a significant drawback, and hence the use of other tetrazolium salts which allow a more sensitive test for reducing sugars was investigated.

Effect of Temperature and Reaction Time on the Reduction of Tetrazolium Blue

The experiments were performed in Folin-Wu sugar tubes or ordinary Pyrex test tubes (18 × 150 mm). Each tube received 0.1 ml of a 1.0%

solution of the ditetrazolium salt, 0.3 ml of 0.3 *M* NaOH, the indicated amount of glucose, and water to a final volume of 1.0 ml. After boiling for the indicated length of time, the tubes were cooled, diluted to 12.5 ml with dioxane, and the absorbances were determined. In one series the reaction was performed at 94 to 95° C. The tubes were immersed in a bath of boiling water; within about one minute the temperature of the reaction mixture reached 94 to 95° C and then remained in that

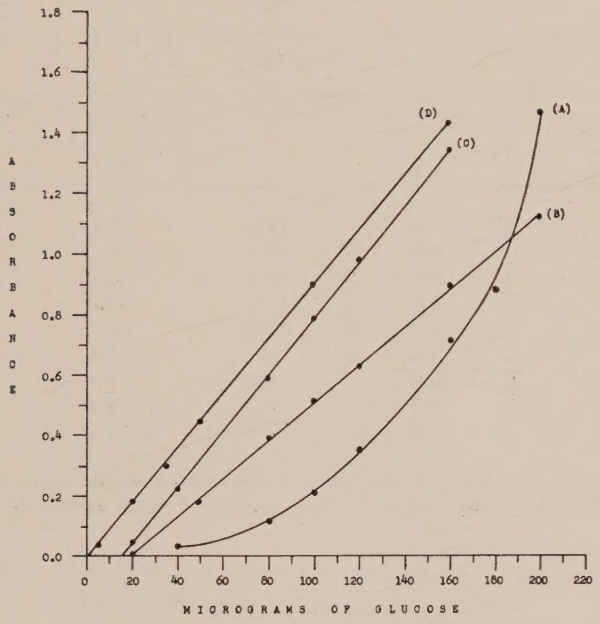


Fig. 1. Standard Curves for Glucose by Reduction of Tetrazolium Salts
(*A*) *Fairbridge* et al.[6], with Triphenyl Tetrazolium Bromide. (*B*) *Cheronis* and *Skupp*[7], with Triphenyl Tetrazolium Chloride. (*C*) With *p*-Anisyl Blue at 94 to 95° C for 10 Minutes. (*D*) With *p*-Anisyl Blue at Boiling Point of Solution for 1 Minute

range even after 10 to 15 minutes of immersion in the bath. In another series the temperature was kept as close to 100° C as possible by first boiling the mixture without the glucose, then adding the glucose and boiling the solution for one minute. The results are summarized by curves *C* and *D*, of Fig. 1.

The reduction of *p*-anisyl tetrazolium blue by heating in the boiling water bath for 10 minutes produces a constant error as observed with the method of *Skupp* and *Cheronis*. This error becomes negligible if the reduction time is reduced to one minute as shown in curve *D*, Fig. 1.

The constant error is caused by the fact that small amounts of formazan undergo secondary reactions and disappear. This is indicated by the

results listed in Table I, which summarizes experiments with the reduction of the *p*-anisyl tetrazolium salt at the boiling temperature of the reaction mixture. The data indicate that: (a) the largest amount of the formazan is obtained by boiling 0.75 to 1.5 minutes; (b) the amount of formazan begins to decrease if the boiling is continued for more than 1.5 minutes; (c) the formazan production is fairly proportional to the glucose consumed or oxidized, if the boiling is stopped after one minute.

Table I. Effect of Heating Time* on the Amount of Diformazan Obtained

Heating Time in Minutes	Micrograms of Diformazan Produced By The Following Quantities of Glucose			
	2 μg	5 μg	25 μg	75 μg
0.5	4.6	11.9	88.0	255
0.75	4.8	13.9	90.5	249
1.0	4.6	16.5	91.0	271
1.5	4.2	15.1	90.0	267
3.0	3.8	4.6	84.6	271
5.0	5.4	—	79.6	237
10.0	0.0	4.6	76.4	270
20.0	0.0	0.0	79.4	265
32.0	0.0	0.0	71.8	—

* Contents of tubes were brought to the boiling point with a microburner and kept boiling under reflux for the length of time indicated in the first column.

Glucose Equivalent of Tetrazolium Salt

In the classical method of *Fehling* for the determination of glucose by the reduction of alkaline copper tartrate, one molecule of glucose reduces five ions Cu^{2+} to Cu^{+}. In the present method, one molecule of glucose appears to reduce one molecule of *p*-anisyl tetrazolium salt to the corresponding diformazan.

The basis for this conclusion was obtained by purifying by repeated crystallization the diformazan of *p*-anisyl tetrazolium blue and then determining the absorbances at 615 nm (mμ) of solutions of various concentrations of the pure diformazan in chloroform. Fig. 2 *A* shows absorbances plotted against the concentrations of formazan. Fig. 3 *B* relates the absorbances to the amount of glucose. From these the amount of formazan produced by a given weight of glucose may be readily calculated. Thus 50 μg of glucose or $2.78 \cdot 10^{-7}$ moles acting as a reductant on 1.0 mg of the *p*-anisyl tetrazolium salt produces 193 μg of the diformazan or $193\,\mu g/718.8 = 2.68 \cdot 10^{-7}$ moles.

Effect of the Concentration of the Tetrazolium Salt

It has been shown in a previous study[4] that the optimum concentration of triphenyl tetrazolium chloride at p_H 12.3 to 12.6 for the detection of reducing function is between 1 to 1.5 mg/ml or $3.75 \cdot 10^{-3}\,M$ and $4.5 \cdot 10^{-3}\,M$. Above and below these concentrations the tetrazolium salts

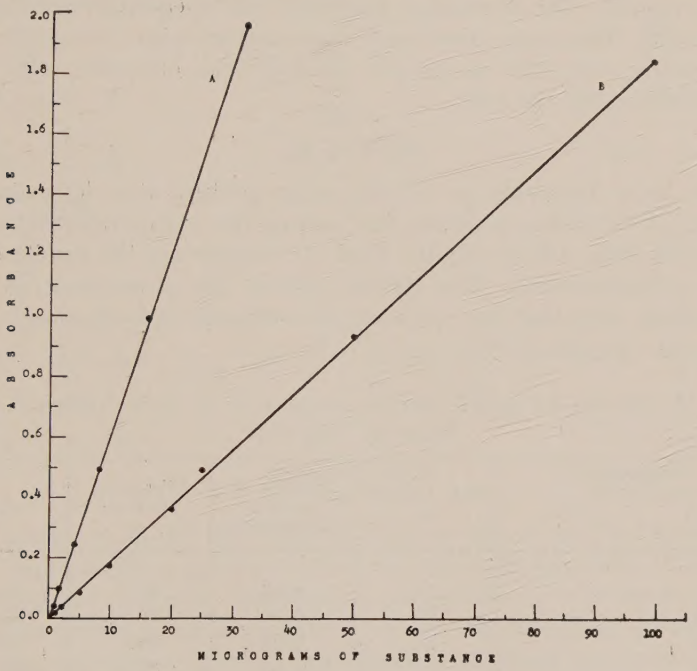
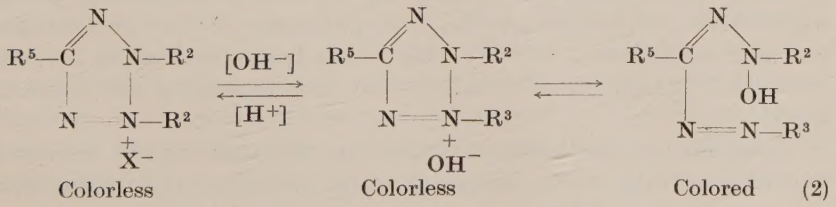


Fig. 2. Absorbance versus Amount of Substance. For Curve (*A*), the Abscissae Gives μg of *p*-Anisyl Blue Diformazan per Milliliter; Absorbance at 615 mμ; Light Path 10 mm; Solvent: Chloroform. For Curve (*B*), the Abscissae Gives μg of Glucose per 12.5 Milliliters; Absorbance at 615 mμ; Light Path 10 mm; Solvent: Water-Dioxane

develop colors without the presence of reducing functions. For example a 0.15 *M* solution of the triphenyl tetrazolium chloride develops color at p_H 10.2; similarly a $3 \cdot 10^{-2}\,M$ solution of the salt develops color at p_H 12.2. The development of color has been explained by the equilibria:



(2)

As the concentration of the hydroxyl ion is gradually increased, the equilibrium is shifted to the left and a small amount of the colored hydroxide appears; however, the color disappears on diluting the solution.

The optimum concentration of the ditetrazolium salt was determined by the reduction of 100 μg of glucose in a total volume of 1 ml of reaction mixture and varying the amount of the ditetrazolium salt from 0.5 mg to 1.5 mg/ml. The formazan produced was measured spectrophotometrically. Maximum absorbance was reached with 0.9 mg/ml of ditetrazolium salt, and no further increase was obtained with higher concentrations of the salt.

Effect of p_H

The most favorable p_H of the redox mixture was determined by keeping all conditions constant and varying the concentration of sodium hydroxide from 0.03 to 0.3 *M*. Table II summarizes the results of this series of experiments. The results confirm the observation on other tetrazolium salts that the optimum concentration of hydroxide is about 0.09 molar (p_H about 12.5).

Table II. Effect of p_H on the Reduction of *p*-Anisyl Tetrazolium Blue by Glucose

NaCH		Final Volume*	Molarity of NaOH in Final Solution	Diformazan Obtained	p_H**
0.3 M ml	0.6 M ml	ml		μg	
0.1	—	1.0	0.03	28.9	12.20
0.2	—	1.0	0.06	33.7	12.37
0.3	—	1.0	0.09	34.7	12.55
0.5	—	1.0	0.15	31.3	12.67
—	0.5	1.0	0.30	29.3	12.75

* Each tube was charged with 0.1 ml of 1.0% *p*-anisyl tetrazolium blue and 0.1 ml of solution containing 10 μg of glucose. Volume was adjusted to 1.0 ml with distilled water and boiled for one minute.

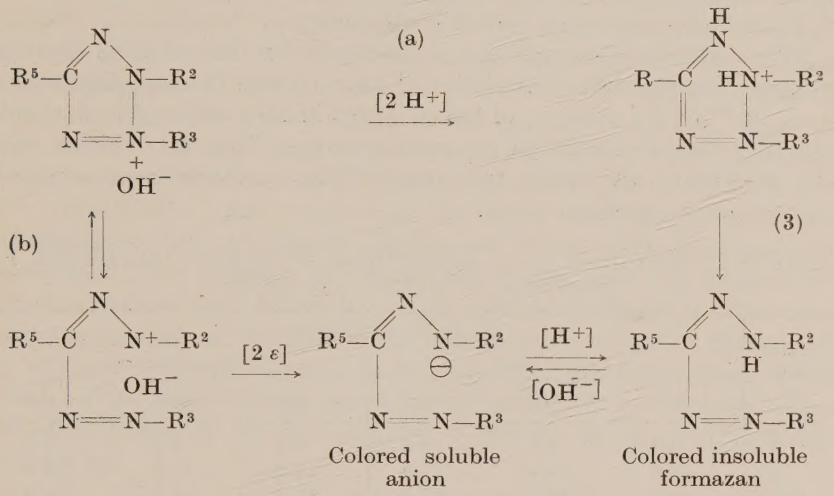
** Determined by glass electrode standardized at p_H 12.0.

Stability of the Formazan

The stability should be considered for the following three states: (1) When the development of color begins, that is, at the start of the reduction prior to the precipitation of the formazan; (2) when the formazan has been precipitated, and (3) after it has been dissolved in acetone, chloroform, dioxane or other solvents for measurement of the transmittance.

Judgment of the stability during the formation of the formazan requires knowledge of the mechanism of the reduction of the tetrazolium

salts. Though considerable amount of work has been reported recently on several aspects of reduction of the tetrazolium salts[11–19] by reducing agents and by light, the correct mechanism of the reduction, in the opinion of the authors, has not been demonstrated. It appears reasonable to assume that the reduction proceeds in several steps and equation (3) show that it can take place by two routes. The first (a) takes place via a dihydrotetrazolium ion to formazan.



In the second route (b), the reduction leads to the anion of the formazan, which then accepts a proton to form the insoluble formazan. It should be pointed out, however, that there is no convincing evidence for either redox route represented in equations (3). In the opinion of the authors, the redox mechanism through the dihydrotetrazolium salt proposed by *Jambor*[11] is improbable on the basis of the evidence cited by him. It appears more probably that the tetrazolium ion undergoes reduction by step (b) and that a soluble formazan anion forms. Some observations support this view. First, formazans behave as ampholytes since unstable sodium and potassium salts have been reported, which rapidly decompose in water to give the insoluble formazan. Secondly, many observations in this laboratory indicate that a soluble colored compound is formed during the heating in the initial stages of the reduction. If the quantity of the reductant is just at the threshold of the sensitivity, the color appears first and then again disappears after 1 to 2 minutes. For example, when a triphenyl tetrazolium chloride solution containing 1 mg/ml is treated with 5 μg/ml glucose, a faint pink color appears and fades on standing. If the quantity of glucose is increased to 10 or 15 μg, the red formazan precipitates after a short time and the supernatant liquid becomes colorless.

Stability of the Diformazan in Solution

To 0.1 ml of a 1.0% solution of the ditetrazolium salt were added 0.3 ml of 0.3 *M* NaOH and 2, 5, 10, 25 or 100 μg of glucose. The volume of the solution was then adjusted with water to 1.0 ml, which gave a p_H of 12.5. As previously described, the contents of the tubes were boiled for 45 seconds, cooled, and diluted with dioxane to 10.0 ml. The amount of diformazan produced was calculated from the absorbances determined 2, 30 and 60 minutes after dilution with dioxane.

The experiment was repeated as described with the exception that the mixture was neutralized immediately after boiling. It was adjusted to a p_H of 7 by the addition of 0.3 ml of 0.3 *M* HCl before diluting with dioxane. The results which are summarized in Table III indicate that the amount of diformazan produced remains unaltered over a period of one hour regardless of p_H.

Table III. Stability of *p*-Anisyl Blue Formazan Dissolved in Dioxane at p_H 12.5, and p_H 7.0

Glucose Taken μg	Micrograms of Diformazan Found					
	At p_H 12.5 after			At p_H 7.0 after		
	0 Min.	30 Min.	60 Min.	0 Min.	30 Min.	60 Min.
2	8.0	8.7	8.7	4.4	5.5	5.5
5	16.6	17.4	17.0	15.5	15.8	15.8
10	34.5	35.2	33.8	35.2	35.5	35.2
25	87.5	88.0	87.5	88.0	89.0	88.5
100	352	358	356	354	355	356

Stability of the Undissolved Diformazan

The previous experiment shows that the diformazan in solution is stable up to one hour, but this does not establish the stability of the precipitated diformazan before dilution. Table IV summarizes the results obtained from the following experiments. Ten or 100 μg of glucose were added to 0.1 ml of a 1.0% solution of the ditetrazolium salt mixed with 0.3 ml of 0.3 *M* NaOH. The volume of the solution was adjusted to 1.0 ml. The solution was then boiled for 45 seconds and thereafter placed in a cold water bath. A series of tubes prepared in this way were allowed

Table IV. Stability of Precipitated *p*-Anisyl Tetrazolium Blue Diformazan at p_H 12.5

Digestion Time Minutes	Diformazan Obtained With	
	10 μg Glucose: μg	100 μg Glucose: μg
3	36.9	370
5	37.4	372
8	37.4	368
10	40.5	376
15	37.4	370
20	—	370
30	—	376
60	—	368
90	—	369

to remain in the cold water bath for various intervals of time up to 90 minutes before diluting with dioxane and measuring the absorbance. The results indicate that the precipitated diformazan is stable in contact with the alkaline aqueous phase for at least 90 minutes.

Optimum Alkali Concentration for Maximum Diformazan Formation

Though the use of 0.3 ml of 0.3 *M* NaOH per milliliter of redox solution was advised by *Cheronis* and his students[4] the effect of alkali concentration on the reduction of *p*-anisyl blue ditetrazolium chloride was investigated. To 0.1, 0.2, 0.3, 0.5 ml of 0.3 *M* NaOH and 0.5 ml of 0.6 *M* NaOH were added 1.0 mg of the ditetrazolium salt, 10 μg of glucose, and sufficient water to give a final volume of 1.0 ml. The molar concentrations with respect to NaOH were 0.03, 0.06, 0.09, 0.15 and 0.3, respectively. The contents of the tubes were mixed, boiled for 45 seconds, cooled, and diluted with dioxane. Blanks were simultaneously performed. The amounts of diformazan formed were calculated from the absorbances and the results are summarized in Table II. The data corroborate *Cheronis'* findings in that a maximum amount of diformazan is obtained when the reaction mixture is 0.09 molar with respect to the alkali. These observations suggest that a high p_H (12 to 13) causes either an autoxidation or an autoreduction of the formazan, most probably the former.

Conclusion

The experiments indicate the following optimum conditions for the microdetermination of reducing sugars: (a) a p_H of 12.5 $\pm$ 0.1; (b) concentrations of 1 mg/ml for the tetrazolium salt and of 1 to 100 μg/ml for the reducing sugar; (c) boiling the solution for 45 seconds to 1 minute and immediately cooling and diluting with dioxane or any water miscible solvent in which the formazan is soluble; (d) measuring the absorbance within about one hour after dilution.

Description of Procedure

Tetrazolium Salts

The tetrazolium salts used for this investigation were either synthesized in this laboratory or obtained commercially*. The *p*-anisyl tetrazolium blue may be obtained* in a "practical grade" which is sufficiently pure for routine determination of blood sugars. For all work reported for this investigation, however, the practical grade was purified by dissolving in the minimum volume of boiling methanol and precipitating the clear, filtered solution with 2 to 3 volumes of ether. Ether is added very slowly

* Synthetical Laboratories, Chicago 30, 111.

until a permanent turbidity results, whereupon the sides of the flask are rubbed with a stirring rod until crystals form. The balance of the ether is then added in small portions, which may require 10 to 15 minutes. If this procedure is not followed, the tetrazolium salt may separate as an oil. Generally it has been found that one crystallization of the practical grade is adequate. At least two crystalline modifications, melting 44° apart, have been observed; one modification melts at 195 to 196° and the other at 239 to 240°. The melting points of tetrazolium salts are not good criteria of purity, however, and this topic will be discussed in great detail in another paper from this laboratory.

To prepare an one per cent solution, 1.000 g of the pure *p*-anisyl tetrazolium blue is placed in a 100-ml volumetric flask and shaken with 40 to 50 ml of pure hot methanol or ethanol until it dissolves. The solution is diluted with distilled water to 100 ml and placed in a dark brown bottle. The solution is stable for over a year. Even on standing in an amber bottle, photoreduction occurs very slowly and only a minute amount of formazan settles out slowly and hence it is desirable to filter the solution from time to time. The water-methanol solution is suitable for all chemical redox work but not for biochemical work involving enzyme studies. An aqueous saturated solution is used for that purpose.

Other Reagents

Sodium hydroxide, 0.3 *M*, and 5% zinc sulfate are prepared from reagent grade chemicals. Barium hydroxide, 0.15 *M*, is obtained by dissolving 50 g of the octahydrate, $Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$, in about 500 ml of boiling distilled water. The solution is cooled and diluted to the 1000 ml. Any barium carbonate precipitate is removed by filtration. Two 10-ml aliquots of the zinc sulfate solution are titrated with the barium hydroxide solution using phenolphthalein as an indicator. The solutions should be equinormal with respect to each other; if they are not, the solution with the higher concentration is diluted accordingly.

The commercial grade of dioxane was found adequate for dissolving the formazan in the reaction mixture. In some parts of the work the dioxane was redistilled.

Apparatus

The customary Folin-Wu sugar tubes were used for the redox reaction and subsequent dilution. Any similar tube with an accurately located calibration mark at the 10-ml or 12.5-ml level is satisfactory.

Absorbances were measured with a Beckman Spectrophotometer. Other photometers capable of measuring absorbance at 615 nm (mμ) are satisfactory. Small glass beads, 3 to 5 mm in diameter, were found useful in the boiling stage to avoid bumping. A regular microburner was employed for the heating.

Procedure for Microdetermination of Blood Sugar

Pipet 0.100 ml of serum, plasma, or whole blood into a 3-inch test tube containing 1.5 ml of distilled water. Add 0.2 ml of the zinc sulfate solution and 0.2 ml of 0.3 *N* barium hydroxide. Mix the contents of the tube by shaking, and centrifuge 10 minutes at 2000 r. p. m.

Transfer a 0.5-ml aliquot of the clear centrifugate to the bottom of a Folin-Wu sugar tube. Add 0.5 ml of the alkaline ditetrazolium reagent prepared every day by mixing one part of the 1% *p*-anisyl tetrazolium blue solution with 3 parts of 0.3 *M* sodium hydroxide solution. Add a glass bead and mix by tapping the bottom of the tube. Boil the mixture for 45 seconds over a microburner and then cool by placing for 3 minutes in a cold water bath (10 to 20° C). Dilute the reaction mixture to 10 or 12.5 ml with dioxane and determine the absorbance of the solution with the spectrophotometer adjusted to zero absorbance with distilled water at 615 nm. The final volume must be between 20 and 25 ml if more than 100 μg of sugar are present.

Prepare a blank and suitable glucose standards along with the unknown samples. Follow the procedure outlined above, but add 0.1 ml of distilled water for the blank or 0.1 ml of the glucose standard instead of 0.1 ml of serum. It is advisable to use at least two different standards to cover the anticipated sugar range. Duplicate determinations should be made with all samples, standards and blanks. The blood sugar is readily calculated by the equation:

$$\text{Milligrams of reducing sugar per 100 ml blood} = \frac{D_u - D_b}{D_s - D_b} \cdot C,$$

where D_u = absorbance of the unknown sample,
D_s = absorbance of the standard sample,
D_b = absorbance of the blank, and
C_s = concentration of the glucose standard used.

Calibration Curve

To 0.5 ml of distilled water containing 0, 1, 2, 5, 10, 20, 25, 50, 100 μg of glucose add 0.5 ml of the alkaline ditetrazolium reagent and a small glass bead. Mix the contents of the tubes and boil for 45 seconds. The rest of the procedure is the same as previously described for the determination of reducing blood sugars.

It is evident from Fig. 1 (*D*) that *Beer*'s Law is strictly followed within the operating range of the Beckman Spectrophotometer. If final dilution to 25 ml is used, the method can be extended to include glucose concentrations up to 200 μg. More important, however, is that as little as 1 μg of glucose can be quantitatively estimated.

Precision and Accuracy

Fifteen successive determinations were performed by the proposed method with each of the 3 different amounts of glucose, 5, 25, and 75 μg, respectively. Table V gives the results and the standard deviations.

Table V. Determination of Glucose in Solutions of Known Concentration by Means of *p*-Anisyl Tetrazolium Blue

Taken:	Micrograms of Glucose:		
	5.00	25.0	75.0
Found	5.12	25.2	73.0
	5.25	26.3	74.5
	5.25	24.9	76.5
	4.72	25.5	71.9
	5.28	26.0	77.8
	4.81	24.6	73.0
	4.46	25.5	76.3
	5.12	24.9	77.3
	4.81	25.4	73.2
	4.90	25.4	73.6
	5.08	23.8	77.6
	5.08	24.8	76.6
	4.98	24.5	73.7
	5.15	24.8	75.0
	4.95	24.9	73.5
Mean Values	4.99	25.1	74.89
Standard Deviations	$\pm$ 0.23	$\pm$ 0.62	$\pm$ 1.96
Standard Deviations of Means	$\pm$ 0.06	$\pm$ 0.13	$\pm$ 0.49

In order to compare the method with one widely used in clinical work, the sugar was determined in 64 randomly selected blood samples by both the *p*-Anisyl tetrazolium procedure and the Nelson-Somogyi[19] method.

The latter method is based on the reduction of an alkaline solution of cupric ion. Addition of an acidic solution of arsenomolybdic acid gives a colloidal suspension of molybdenum blue, the intensity of which is readily determined with the photometer.

From Table VI which lists the results obtained, it is evident that both methods are in close agreement. The average for the 64 results is 135.0 mg of reducing sugar per 100 ml of blood for tetrazolium blue method and 136.6 mg sugar per 100 ml blood for the method of *Nelson* and *Somogyi*. The root mean square of the differences between the two methods is $\pm$ 4.2 mg glucose per 100 ml blood.

Table VI. Comparison of the *p*-Anisyl Tetrazolium Blue and the Nelson-Somogyi Methods for the Microdetermination of Blood Sugars

mg Glucose per 100 ml Blood				mg Glucose per 100 ml Blood			
p-Anisyl Tetrazolium Blue Method (a)	Nelson-Somogyi Method (b)	Difference (a — b)	Difference Squared $(a - b)^2$	*p*-Anisyl Tetrazolium Blue Method (a)	Nelson-Somogyi Method (b)	Difference (a — b)	Difference Squared $(a - b)^2$
38.2	35.1	+ 3.1	9.61	68.8	71.7	— 2.9	8.41
83.0	85.8	— 2.8	7.84	78.7	87.0	— 8.3	68.89
93.5	90.2	+ 3.3	10.89	202.5	212.0	— 9.5	90.25
125.0	124.4	+ 0.6	0.36	33.2	31.1	+ 2.1	4.41
72.0	72.2	— 0.2	0.04	210.5	217.0	— 6.5	42.25
109.5	111.5	— 2.0	4.00	156.5	163.0	— 6.5	42.25
95.2	95.4	— 0.2	0.04	161.5	168.0	— 6.5	42.25
81.2	82.5	— 1.3	1.69	60.1	59.0	+ 1.1	1.21
104.5	105.1	— 0.6	0.36	192.3	203.0	— 10.7	114.49
85.0	85.2	— 0.2	0.04	55.3	55.5	— 0.2	0.04
101.8	101.6	+ 0.2	0.04	157.6	158.0	— 0.4	0.16
68.8	67.5	+ 1.3	1.69	146.0	147.0	— 1.0	1.00
89.5	90.0	— 0.5	0.25	152.0	155.0	— 3.0	9.00
98.2	97.5	+ 0.7	0.49	139.0	141.0	— 2.0	4.00
150.8	154.0	— 3.2	10.24	131.9	137.0	— 5.1	26.01
141.8	141.5	+ 0.3	0.09	84.0	84.5	— 0.5	0.25
100.0	100.8	— 0.8	0.64	54.0	55.0	— 1.0	1.00
97.5	98.2	— 0.7	0.49	84.8	83.5	+ 1.3	1.69
92.2	91.5	+ 0.7	0.49	105.5	106.0	— 0.5	0.25
129.5	127.2	+ 2.3	5.29	271.0	278.0	— 7.0	49.00
179.5	169.5	10.0	100.00	153.5	156.0	— 2.5	6.25
249.0	249.0	+ 0.0	0.00	198.5	206.5	— 8.0	64.00
87.6	94.1	— 6.5	42.25	54.0	53.0	+ 1.0	1.00
197.0	190.5	+ 6.5	42.25	129.0	131.0	— 2.0	4.00
155.0	156.0	— 1.0	1.00	86.5	87.5	— 1.0	1.00
92.8	94.2	— 1.4	1.96	84.5	88.0	— 3.5	12.25
38.2	41.2	— 3.0	9.00	145.0	138.0	+ 7.0	49.00
77.0	76.5	+ 0.5	0.25	350	353	— 3.0	9.00
207.0	215.0	— 8.0	64.00	338	337	+ 1.0	1.00
74.1	79.5	— 5.4	29.16	355	352	+ 3.0	9.00
91.0	94.6	— 3.6	12.96	421	421	0.0	0.00
58.3	64.6	— 6.3	39.69	316	324	— 8.0	64.00

Average of the 64 results ... 135.0 ... 136.6.

Root Mean Square of the Difference = ± 4.2 mg glucose per 100 ml.

Summary

Glucose reacts mole per mole with a solution of 1 mg/ml of *p*-Anisyl tetrazolium blue at p_H 12.5 and boiling for 45 to 60 seconds to give the insoluble blue diformazan. A minimum of 1 μg and a maximum of 200 μg

of glucose may be estimated with a relative standard deviation of $\pm$ 0.03. These values are equivalent to a reducing sugar concentration from 4 to 800 mg per 100 ml of blood if the procedure is followed as outlined.

One microgram of glucose changes the absorbance by 0.018; the corresponding figures for the method of *Nelson* and *Somogyi* and the procedure of *Saifer*, *Valenstein* and *Hughes*[21] are 0.006 and 0.009, respectively.

Since the blood filtrates are deproteinized by the Somogyi procedures using zinc hydroxide, reducing substances like glutathione and glucuronic acid are removed, and the results approach a "true blood sugar". The normal values for blood sugar obtained by the proposed method are practically the same as those given by the clinically accepted Nelson-Somogyi procedure, i. e. 85 $\pm$ 20 mg/ml. The root mean square of the differences in the results of the two methods is $\pm$ 4 mg glucose per 100 ml blood.

Zusammenfassung

Ein Mol Glukose reagiert mit einem Mol *p*-Anisyltetrazoliumblau (I) unter Bildung des unlöslichen blauen Diformazans, wenn man Lösungen von 1 mg I/ml bei p_H = 12,5 anwendet und nicht länger als 45 bis 60 Sekunden gekocht wird. Glukosemengen von 1 bis 200 μg können mit einem relativen mittleren Fehler von $\pm$ 0,03 bestimmt werden. Diese Mengen entsprechen Blutzuckerkonzentrationen von 4 bis 800 mg%, wenn das beschriebene Verfahren angewendet wird.

Die optische Dichte ändert sich um 0,018 Einheiten je μg Glukose; die entsprechenden Zahlen für die Verfahren von *Nelson* und *Somogyi* bzw. von *Saifer*, *Valenstein* und *Hughes*[21] sind 0,006 und 0,009.

Da das Blut ebenso wie von *Somogyi* unter Benutzung von Zinkhydroxyd enteiweißt wird, wodurch reduzierende Substanzen, wie Glutathion und Glukuronsäure, entfernt werden, ist anzunehmen, daß die Resultate den tatsächlichen Blutzuckergehalten nahekommen. Der normale Blutzuckergehalt wird ganz ähnlich wie mit der in klinischen Laboratorien üblichen Methode von *Nelson* und *Somogyi* zu 85 $\pm$ 20 mg% gefunden. Die Wurzel aus dem Mittel der Quadrate der Differenzen der Resultate der beiden Methoden beträgt $\pm$ 4 mg%.

Résumé

Le glucose réagit, molécule pour molécule, avec une solution de bleu de *p*-anisyltétrazolium à p_H 12,5 après ébullition pendant 45 à 60 secondes, pour donner un précipité bleu de diformazane.

On peut ainsi estimer un minimum de 1 μg et un maximum de 200 μg de glucose avec un écart type relatif de $\pm$ 0,03. Ces valeurs sont équivalentes à une concentration de sucre réducteur variant de 4 à 800 mg par 100 ml de sang si la technique est appliquée comme il est indiqué. Un microgramme de glucose fait varier l'extinction de 0,018 tandis que les valeurs correspondantes sont respectivement de 0,006 et 0,009 dans la méthode de *Nelson-Somogyi* et la technique de *Saifer*, *Valenstein* et *Hughes*.

Les filtrats de sang étant déprotéinés d'après la technique de *Somogyi* à l'hydroxyde de zinc, les substances réductrices telles que le glutathion et

l'acide glucuronique sont éliminées de sorte que les résultats sont voisins de «la teneur réelle en sucre du sang». Les valeurs normales du sucre sanguin obtenues par la méthode proposée sont pratiquement les mêmes que celles fournies par la méthode de *Nelson-Somogyi* employée en clinique, c'est-à-dire 85 ± 20 mg/100 ml. La racine carrée du carré moyen des écarts des résultats des deux méthodes est de ± 4 mg de glucose par 100 ml de sang.

Literature

[1] *N. D. Cheronis, E. Bergman* and *A. Grosso*, Properties of Tetrazolium Salts, Abstracts, Meeting of New York Section of the American Chemical Society, February 8, 1952.

[2] *N. D. Cheronis* and *H. Stein*, Synthesis of Ditetrazolium Salts with Blue Formazans, Abstracts, Meeting of New York Section of the American Chemical Society, February 12, 1954.

[3] *N. D. Cheronis*, Micro and Semimicro Methods, Technique of Organic Chemistry, Vol. VI. New York: Interscience. 1954. p. 475.

[4] *N. D. Cheronis*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 925.

[5] *N. D. Cheronis* and *H. Stein*, J. Chem. Education **33**, 120 (1956).

[6] *S. Weiner*, Chemist-Analyst **37**, 56 (1948); *K. Wallenfels*, Nature **37**, 481 (1950); *W. E. Trevelyan, D. P. Procter* and *J. S. Harrison*, Nature **166**, 444 (1950).

[7] *A. M. Mattson, C. O. Jensen* and *R. A. Dutcher*, Science **106**, 294 (1947); *A. M. Mattson* and *C. O. Jensen*, Analyt. Chemistry **22**, 182 (1950).

[8] *R. A. Fairbridge, K. J. Willis* and *R. G. Booth*, Biochemic. J. **49**, 423 (1951).

[9] *S. Skupp*, Masters' Thesis, Brooklyn College, 1954.

[10] *C. A. Browne* and *F. N. Zerban*, Physical and Chemical Methods of Sugar Analysis. New York: Wiley. 1941. pp. 745.

[11] *B. Jambor*, Nature **173**, 774 (1954); **176**, 603 (1955).

[12] *J. Hausser, D. Jerchel* and *R. Kuhn*, Chem. Ber. **82**, 195 (1949).

[13] *K. H. Hausser*, Naturwiss. **36**, 313 (1949).

[14] *K. H. Hausser*, Z. Naturforsch. **52**, 41 (1950).

[15] *R. Kuhn* and *D. Jerchel*, Ann. Chem. **578**, 1 (1953).

[16] *E. Atkinson, S. Melvin* and *S. W. Fox*, Science **111**, 385 (1950).

[17] *E. Bamberger* and *J. Lorentzen*, Ber. dtsch. Chem. Ges. **25**, 3539 (1892); **26**, 2978 (1893).

[18] *M. Ragno* and *S. Bruno*, Gazz. chim. ital. **77**, 12 (1947).

[19] *Miriam Reiner* (editor), Standard Methods of Clinical Chemistry, Vol. 1. New York: Academic Press. 1953, p. 65.

[20] *J. Mandel* und *R. D. Stiehler*, J. Res. Nat. Bur. Stand. **53**, 155 (1954).

[21] *A. Saifer, F. Valenstein* and *J. Hughes*, J. Lab. Clin. Med. **26**, 1969 (1941).

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie
der Universität Graz

Untersuchungen und analytische Verwertung von Tripelsalzen vom Typus $NaMe(II)(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot x\,H_2O$*

Von

E. Gagliardi und H. Reimers

(Eingelangt am 25. Juni 1957)

Streng[1] veröffentlichte 1884 eine Methode zum qualitativen Nachweis kleinster Mengen Natrium als $NaMg(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot x\ H_2O$. Dieses Verfahren baute *Blanchetière*[2] zu einer quantitativen Bestimmung aus. *Barber* und *Kolthoff*[3] ersetzten dann Mg durch Zn, da ersteres keine zuverlässigen Werte geben soll. In der Folge erschienen zahlreiche Titrationsverfahren zur indirekten Natriumbestimmung. Hier seien erwähnt:

1. Reduktion des Uranylions und anschließende oxydimetrische Titration[4];
2. jodometrische Titration des Zinkions[5];
3. alkalimetrische Titration nach Destillation des Acetations[6];
4. alkalimetrische Titration des Tripelsalzes[7–10].

Kahane[11] weist nach, daß der Magnesiumniederschlag nicht neun, sondern nur acht Moleküle Kristallwasser enthält. Ferner beweist er, daß die Fällung nach *Blanchetière* nicht ganz vollständig ist. Durch diese Fehler ist die Unsicherheit bedingt, auf die *Barber* und *Kolthoff* bereits hinwiesen. Da es sich um einen positiven und einen negativen Fehler handelt, kann dabei eine Fehlerkompensation eintreten. In einer anderen Veröffentlichung[12] beschreiben sie eine Reagenslösung zur Fällung der Magnesiumtripelsalze, die von *Schoorl*[13] etwas variiert wurde. *Chamot* und *Bedient*[14] untersuchten den Ersatz des Magnesiums und Zinks durch andere Metalle. Sie kommen zu dem Ergebnis, daß Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+} und Hg^{2+} ihrer Ansicht nach durch Bildung von Doppelsalzen die Uranylionenkonzentration so weit herabsetzen, daß sie zur Ausfällung des Natriums nicht mehr ausreicht. Cd^{2+}, Co^{2+} und Ni^{2+}

* Herrn Prof. Dr. *F. Wessely* zum 60.Geburtstag gewidmet.

lehnen sie wegen der Unmöglichkeit, Na-freie Salze dieser Metalle zu erhalten, ab. Über Mn^{2+}, Cu^{2+} und Fe^{2+} werden keine Angaben gemacht, außer, daß sie die Fällung stören.

Unsere Versuche setzten nun damit ein, daß wir prüften, welche zweiwertigen Ionen kristallisierende Natrium-Uranyl-Tripelacetate bilden und welche von ihnen in bezug auf Schwerlöslichkeit und Kristallisationsgeschwindigkeit für analytische Zwecke geeignet sind.

Wir erhielten — wie im experimentellen Teil ausführlicher beschrieben wird — kristallisierende Tripelacetate von Ca, Cd, Mn, Fe(II), Co, Ni und Cu, deren Eigenschaften an dieser Stelle tabellarisch aufgeführt werden sollen.

1. $NaCd(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot x\,H_2O$

Kristallgestalt: Rhomboeder mit Basis
Kristallstruktur: kompliziert lamellierter Drilling aus zweiachsigen (großer Achsenwinkel) Einzelkristallen; nach *Déverin*[19]: monoklin
Farbe: gelb
Spez. Gewicht: 2,58
Löslichkeit in Wasser: (20°) 0,97 Mol/l
Beständigkeit der Lösung: violetter Niederschlag nach einigen Tagen

Zersetzungstemperatur:	1. 235°	2. 295°
Zersetzungsprodukte:	H_2O	H_2O, CH_3COOH
Farbe des Zersetzungsrückstandes:	unverändert	schwarzblau

Verhalten im UV-Licht: leuchtend gelbe Fluoreszenz

2. $NaMn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot x\,H_2O$

Kristallgestalt:	1. wie das Cd-Salz	2. dünnplattige Einzelkristalle
Kristallstruktur:	1. wie das Cd-Salz	2. zweiachsig, gerade Auslöschung, vermutlich nach der Kristallgestalt monoklin. Möglicherweise ist 2. ein Einzelkristall zu 1.

Farbe: gelb
Spez. Gewicht: 2,77
Löslichkeit in Wasser (20°): 0,75 Mol/l
Beständigkeit der Lösung: keine Zersetzung
Zersetzungstemperatur: 190 bis 200°
Zersetzungsprodukte: H_2O, CH_3COOH
Farbe des Zersetzungsrückstandes: hellbraun
Verhalten im UV-Licht: keine Fluoreszenz

3. $NaFe(II)\,(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot x\,H_2O$

Kristallgestalt: wie das Cd-Salz
Kristallstruktur: wie das Cd-Salz
Farbe: gelb
Spez. Gewicht: 2,09
Löslichkeit in Wasser (20°): 0,44 Mol/l

Beständigkeit der Lösung: allmähliche Abscheidung von $Fe(OH)_3$
Zersetzungstemperatur: 180°
Zersetzungsprodukte: H_2O, CH_3COOH
Farbe des Zersetzungsrückstandes: braun
Verhalten im UV-Licht: keine Fluoreszenz

4. $NaCo(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot x\,H_2O$

Kristallgestalt: 1. wie das Cd-Salz
2. sehr dünne, gerade auslöschende Nadeln bis Platten
Kristallstruktur: wie das Cd-Salz
Farbe: blaßorange
Spez. Gewicht: 2,58
Löslichkeit in Wasser (20°): 0,57 Mol/l
Beständigkeit der Lösung: keine Zersetzung
Zersetzungstemperatur: 200 bis 210°
Zersetzungsprodukte: H_2O, CH_3COOH
Farbe des Zersetzungsrückstandes: schwarzblau
Verhalten im UV-Licht: keine Fluoreszenz

5. $NaNi(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot x\,H_2O$

Kristallgestalt: wie das Cd-Salz
Kristallstruktur: wie das Cd-Salz
Farbe: hellgrün
Spez. Gewicht: 2,40
Löslichkeit in Wasser (20°): 0,37 Mol/l
Beständigkeit der Lösung: allmähliche Abscheidung eines violetten Niederschlages
Zersetzungstemperatur: 215°
Zersetzungsprodukte: H_2O, CH_3COOH
Farbe des Zersetzungsrückstandes: ocker
Verhalten im UV-Licht: keine Fluoreszenz

6. $NaCu(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot x\,H_2O$

Kristallgestalt: unregelmäßige Aggregate
Kristallstruktur: nicht bestimmt
Farbe: blaugrün
Spez. Gewicht: 2,15
Löslichkeit in Wasser (20°): 0,70 Mol/l
Beständigkeit der Lösung: keine Zersetzung
Zersetzungstemperatur: 240 bis 250°
Zersetzungsprodukte: H_2O, CH_3COOH
Farbe des Zersetzungsrückstandes: braun
Verhalten im UV-Licht: keine Fluoreszenz

7. $NaCa(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot x\,H_2O$

Kristallgestalt: unregelmäßige sternförmige Aggregate aus sehr kleinen und dünnen Nadeln bis Platten
Kristallstruktur: vermutlich monoklin
Farbe: gelb
Weitere Messungen konnten wegen der geringen Ausbeute nicht vorgenommen werden.

Für analytische Zwecke sind — wie aus kristallgeometrischen Gründen durchaus zu erwarten war — diejenigen zweiwertigen Metalle am geeignetsten, deren Ionenradius innerhalb des Toleranzbereiches mit dem des Zn und des Mg übereinstimmen.

Tabelle 1. Ionenradien der zweiwertigen Metallionen

Metall	Ionenradius (A)	Metall	Innenradius (A)
Pb	1,74	Mn	0,91
Ba	1,43	Zn	0,83
Sr	1,27	Fe(II)	0,83
Hg	1,12	Co	0,82
Ca	1,06	Ni	0,78
Cd	1,03	Mg	0,78

Für den Ionenradius des Cu liegen keine genauen Messungen vor. Aus der Tabelle 1 ergibt sich, daß besonders Co und Ni geeignet erscheinen. Einer analytischen Verwendbarkeit des Eisensalzes steht seine leichte Oxydierbarkeit zu Fe(III) entgegen.

Es wurden Salzlösungen nach *Kahane* (entsprechend abgewandelt) hergestellt und unter sonst gleichen Bedingungen auf die Reaktion mit Na-Ionen geprüft. Dabei wurde die Erfassungsgrenze größenordnungsmäßig bestimmt.

Tabelle 2

Metall	qualit.	2 mg Na	0,2 mg	0,02 mg	1 μg	0,1 μg
Ba	—	—	×	×	×	×
Sr	+	+	—	×	×	×
Ca	+++	++	+	—	×	×
Cd	+++	+++	+++	++	×	×
Co	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Ni	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Cu	+	+	—	×	×	×

Zeichenerklärung:
+++ = Fällung sofort — = keine Fällung
++ = Fällung nach kurzer Zeit × = nicht mehr untersucht
+ = Fällung nach längerer Zeit

Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, daß die qualitative Probe bei den Elementen mit einem Ionenradius größer als 1,35 Å negativ verläuft. Bei Elementen mit einem Ionenradius zwischen 1,35 Å und 1,10 Å ist der qualitative Nachweis erst nach längerem Stehen positiv. Mit 2 mg Na^+ geben diese Metalle erst nach einiger Zeit einen Niederschlag. Die Nachweisgrenze bei Verwendung von Ca^{2+} als Reagens (R = 1,06 Å) liegt bei

0,2 mg Na^+. Der Ionenradius des Cd^{2+} liegt bereits wesentlich weiter innerhalb des Toleranzbereiches des Kristallgitters. Mit 0,02 mg Na^+ dürfte die Nachweisgrenze jedoch erreicht sein, da sich bei dieser Na-Menge erst nach einiger Zeit ein Niederschlag bildet.

Die beiden Elemente, deren Ionenradien mit denen von Mg und Zn fast genau übereinstimmen (Co^{2+} = 0,82 Å; Ni^{2+} = 0,78), zeigen mit Abstand die besten Ergebnisse. Ni^{2+} gibt noch mit 0,02 mg Na^+ sofort einen Niederschlag. Auf dem Objektträger läßt sich — ähnlich wie beim Co^{2+} — noch 0,1 μg Na^+ nachweisen. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist — unter gleichen Bedingungen — besser als die mit Mg- und Zn-Ionen.

Mit den Ionen Co^{2+}, Ni^{2+} und Cd^{2+} wurden quantitative Bestimmungen angesetzt, nachdem festgestellt wurde, daß die Fällungen mit den anderen in Frage kommenden Ionen nach 36 Stunden noch unvollständig waren.

Die Versuche mit Cd^{2+} ergaben niedrigere Werte als die entsprechenden Fällungen mit Co^{2+} und Ni^{2+}. Wegen des höheren Atomgewichtes des Cadmiums müßten diese jedoch höher ausfallen. Daraus wurde gefolgert, daß die Fällungen auch nach Stehen über Nacht noch unvollständig waren.

Aus dem bisher Gesagten folgt, daß das Cd-Salz nur von sehr bedingtem Wert für eine Na-Bestimmung ist. Außerdem ergibt sich daraus, daß Cd^{2+}, genau so wie Ca^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} und Mn^{2+}, die gravimetrische Bestimmung des Na^+ als Natriumzink- bzw. -magnesiumuranylacetat infolge Einbaues der erwähnten Metalle in das Gitter stören müssen. Die Störung durch Ba^{2+} und Pb^{2+} dürfte die gleiche Ursache haben. Auch wenn sie selbst allein keine Reaktion mit Na^+ geben, ist doch die Wahrscheinlichkeit vorhanden, daß sie in das Gitter des Zink- bzw. Magnesiumsalzes eingebaut werden und dann Störungen hervorrufen. Die von *Chamot* und *Bedient*[14] gegebene Erklärung ist unseres Erachtens falsch.

Im Gegensatz zum Cadmium und den anderen bisher erwähnten Elementen waren die Versuche mit Nickel und Kobalt erfolgreich.

Nach einem Verfahren, das dem von *Kahane*[11] analog ist, wurde das Na^+ als Tripelsalz gefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, zuerst gewogen und dann nach Lösen in Wasser mit Komplexon III bestimmt. Als Waschflüssigkeit wurde Alkohol (96%ig) verwendet, der mit dem entsprechenden Tripelsalz gesättigt war.

Da die Ausbildung des Niederschlages zweifellos eine Zeitreaktion ist, wurde zunächst die Abhängigkeit der quantitativen Abscheidung von der Zeit untersucht. Wie die Tabelle 3 zeigt, sollte der Niederschlag nicht länger als 3 Stunden mit dem Fällungsmittel in Berührung bleiben, da dann überschüssiges Reagens an den Kristallkeimen auskristallisiert. Nach etwa 30 Minuten ist die Fällung bereits vollständig.

Tabelle 3

Zeitdauer min	gegeben mg Na^+	gefunden mg $NaMe(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot x\,H_2O$	
	1. Nickelfällungen		
30	1,00	68,7	68,9
60	1,00	68,9	69,0
120	1,00	68,4	
300	1,00	73,0	
Über Nacht	1,00	72,9	
	2. Kobaltfällungen		
30	1,00	69,3	
60	1,00	69,0	
120	1,00	69,1	
300	1,00	69,2	
Über Nacht	1,00	69,7	70,1

Eine weitere Versuchsreihe zeigte, daß das Trocknen des Niederschlages — bei Nickel wie auch bei Kobalt — bereits nach 10 Minuten beendet ist. Diese erstaunlich kurze Zeit ist erklärlich, wenn man bedenkt, daß einerseits die Kristalle sehr gut ausgebildet (folglich gut filtrierbar) sind und das Auswaschen des Niederschlages mit Alkohol erfolgt.

Die auf Grund dieser Erkenntnisse erhaltenen Werte für die gravimetrische Bestimmung ergaben — wie aus den im experimentellen Teil angeführten Beleganalysen hervorgeht —

1. beim Nickel, jeweils auf 1,00 mg Na berechnet,

$$68{,}24 \pm 0{,}5 \text{ mg } NaNi(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot x\,H_2O.$$

Bestimmt wurden Mengen von 0,5 bis 4,0 mg Na.
Der relative Fehler betrug demnach bei 12 Bestimmungen 0,7%.

2. Beim Kobalt, jeweils auf 1,00 mg Na berechnet,

$$69{,}05 \pm 0{,}2 \text{ mg } NaCo(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot x\,H_2O.$$

Bestimmt wurden ebenfalls Mengen von 0,5 bis 4,0 mg Na.
Der relative Fehler betrug in diesem Falle 0,3%.

Was die genaue Zusammensetzung des Niederschlages betrifft, so ergibt sich diese aus der qualitativen Zusammensetzung, aus der Tatsache, daß, wie später bewiesen wird, für jedes Grammion Na ein Grammion Ni bzw. Co im Niederschlag enthalten ist, sowie aus den gravimetrisch gefundenen Mengenverhältnissen zu $NaMe(UO_2)_3$ als elektropositive Komponente. Aus Gründen der Elektroneutralität und aus Versuchen mit Kationenaustauschern in der H^+-Form folgert, daß das Tripelsalz neun Acetatreste als elektronegative Komponente enthalten muß.

Die abfiltrierten Niederschläge wurden nach der Auswaage einer komplexometrischen Bestimmung zugeführt. Dies hat den Vorteil, daß andere, eventuell in Lösung vorhandene, zweiwertige Ionen in das Gitter des Niederschlages eingebaut werden können, ohne Störungen hervorzurufen, da sie alle von Komplexon erfaßt werden. Wie im experimentellen Teil näher bewiesen wird, ist tatsächlich keine Störung durch andere zweiwertige Ionen zu beobachten.

Zur Titration werden die Salze in Wasser gelöst. Die direkte Titration des Nickels nach *Kinnunen*[15,16] muß jedoch wegen des Uranylgehalts etwas variiert werden. Um das Uranylion in Lösung zu halten, wird etwas Ammoniumcarbonat zugesetzt. Erst dann wird die Pufferlösung zugegeben. Die Erkennung des Endpunktes ist jedoch unscharf. Daher verfährt man besser nach einer von *Schwarzenbach*[17] angegebenen Methode, die auf der Rücktitration mit Zink- oder Magnesiumlösung gegen Eriochromschwarz T beruht.

Das für die Titration des Nickels gegen Murexid Gesagte gilt in gleicher Weise für die direkte Titration des Kobalts. Verfährt man auch hier nach *Schwarzenbach*[18] und bestimmt das Kobalt durch Rücktitration, so sinkt der Fehler in der Bestimmung auf unter 0,4%. Beim Nickel ist der entsprechende Wert $\sim$ 10,5%.

Durch diese Nickel- und Kobaltbestimmung wurde das Molverhältnis Na : Co bzw. Na : Ni von 1 : 1 bewiesen, was oben vorweggenommen wurde.

Experimenteller Teil

A. *Präparativer Teil*

1. Natrium-Calcium-Uranylacetat.

Man stellt eine Lösung von 15,8 g $Ca(CH_3COO)_2$, 4,9 g $UO_2(CH_3COO)_2$, 2 ml Eisessig, 100 ml Wasser und 50 ml Alkohol her und filtriert nach mindestens 24 Stunden Stehen vom Ungelösten ab. Diese Lösung wird mit 0,82 g Natriumacetat versetzt. Nach längerem Stehen scheiden sich an der Glaswand gelbe Kristalle aus. Diese werden abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet.

Die Ausbeute beträgt etwa 2%.

2. Natrium-Cadmium-Uranylacetat.

Man stellt eine Lösung von 23 g Cadmiumacetat, 6,4 Uranylacetat, 2 ml Eisessig, 100 ml Wasser her, gibt 50 ml Alkohol hinzu und filtriert nach mindestens 24stündigem Stehen ab. Diese Lösung wird mit 0,82 g Natriumacetat versetzt. Bereits nach wenigen Minuten scheiden sich gelbe Kristalle ab. Nach längerem Stehen wird abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet.

Die Ausbeute beträgt bis zu 70%.

3. Natrium-Mangan-Uranylacetat.

Man stellt eine Lösung von 17,3 g Manganacetat, 6,5 g Uranylacetat, 2 ml Eisessig, 100 ml Wasser her, gibt 50 ml Alkohol hinzu und filtriert nach mindestens 24stündigem Stehen ab. Diese Lösung wird mit 0,82 g Natriumacetat versetzt. Nach längerem Stehen scheiden sich gelbe Kristalle ab, die abfiltriert, gewaschen und getrocknet werden.

Die Ausbeute beträgt bis zu 30%.

4. Natrium-Eisen(II)-Uranylacetat.

Man stellt eine Lösung von 19,4 g Eisen(II)acetat, 4,9 g Uranylacetat, 2 ml Eisessig, 100 ml Wasser her, gibt 50 ml Alkohol hinzu und filtriert nach mindestens 24stündigem Stehen ab. Diese Lösung wird mit 0,82 g Natriumacetat versetzt. Nach einigem Stehen scheiden sich gelbe Kristalle aus, die abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet werden.

Die Ausbeute beträgt bis zu 30%.

5. Natrium-Kobalt-Uranylacetat.

Man stellt eine Lösung von 19,7 g Kobaltacetat, 4,9 g Uranylacetat, 2 ml Eisessig, 100 ml Wasser her, gibt 50 ml Alkohol hinzu und filtriert nach mindestens 24stündigem Stehen ab. Diese Lösung wird mit 0,82 g Natriumacetat versetzt. Es scheiden sich sofort blaßorangefarbene Kristalle ab, die der besseren Ausbeute halber nach einiger Zeit abfiltriert, gewaschen und getrocknet werden.

Die Ausbeute steigt bis zum theoretischen Wert.

6. Natrium-Nickel-Uranylacetat.

Man stellt eine Lösung von 19,7 g Nickelacetat, 4,9 g Uranylacetat, 2 ml Eisessig, 100 ml Wasser her, gibt 50 ml Alkohol hinzu und filtriert nach mindestens 24stündigem Stehen ab. Diese Lösung wird mit 0,82 g Natriumacetat versetzt. Es scheiden sich sofort grüne Kristalle ab, die der besseren Ausbeute halber nach einiger Zeit abfiltriert, gewaschen und getrocknet werden.

Die Ausbeute steigt bis zum theoretischen Wert.

7. Natrium-Kupfer-Uranylacetat.

Man stellt eine Lösung von 20,1 g Kupferacetat, 4,9 g Uranylacetat, 2 ml Eisessig, 100 ml Wasser her, gibt 50 ml Alkohol hinzu und filtriert nach mindestens 24stündigem Stehen ab. Diese Lösung wird mit 0,82 g Natriumacetat versetzt. Nach längerem Stehen scheiden sich blaugrüne Kristalle ab, die abfiltriert, gewaschen und getrocknet werden.

Die Ausbeute beträgt etwa 15%.

B. *Analytischer Teil*

1. Verwendung von Kobaltreagens.

a) Zur gravimetrischen Bestimmung des Natriums als Natrium-Kobalt-Uranylacetat.

Das als Fällungsmittel dienende Reagens wird durch Lösen von 19,7 g Kobaltacetat, 6 g Uranylacetat und 2 ml Eisessig in 100 ml Wasser hergestellt. Nach Zugabe von 100 ml Alkohol läßt man die Lösung mindestens 24 Stunden stehen und filtriert dann vom Ungelösten ab. Zu der Natriumlösung (etwa 1 mg Na/ml) werden für jedes mg Na 4 ml Reagens gegeben. Nach 30 Minuten ist die Fällung vollständig. Man filtriert durch einen Glasfiltertiegel 1 G 3 oder 1 G 4, wäscht mit einer mit Tripelsalz gesättigten alkoholischen Lösung und trocknet bei 105°. 1 mg Natrium entspricht 69,05 $\pm$ 0,2 mg Tripelsalz. Der Faktor beträgt daher $F = 0{,}01448$; $\log F = \bar{2}{,}16084$.

b) Komplexometrische Bestimmung des Natriums über das Natrium-Kobalt-Uranylacetat.

Das wie oben erhaltene, am besten auf einer Glasfritte abfiltrierte Tripelsalz wird in wenig Wasser gelöst. Sehr bewährt hat sich hier die Verwendung eines Wittschen Topfes. Zu der neutralen Lösung fügt man einige ml einer Ammoniumcarbonatlösung, um bei der nachfolgenden Zugabe von Pufferlösung das Uran in Lösung zu halten. Man versetzt mit Pufferlösung ($p_H = 9$) und einem Überschuß an Komplexon III und fügt erst dann Eriochromschwarz hinzu, weil dieses sonst mit dem Kobalt sehr starke Komplexe eingehen würde. Die anschließende Rücktitration des Komplexonüberschusses mit gestellter Zinklösung in der Kälte oder mit Magnesiumlösung in der Wärme muß unmittelbar anschließend erfolgen. Aus der Differenz ergibt sich der Verbrauch an Komplexon III für das Tripelsalz.

1 ml Komplexon III (0,01-n) entspricht 0,230 mg Natrium.

2. Verwendung von Nickelreagens.

a) Zur gravimetrischen Bestimmung des Natriums als Natrium-Nickel-Uranylacetat.

Man verfährt wie unter 1 a) beschrieben, nur ist an Stelle von Kobaltacetat die gleiche Menge Nickelacetat zu verwenden.

1 mg Natrium entspricht 68,24 $\pm$ 0,5 mg Tripelsalz.
Der Faktor beträgt daher $F = 0{,}01465$; $\log F = 16569$.

b) Komplexometrische Bestimmung des Natriums über das Natrium-Nickel-Uranylacetat.

Man verfährt wie unter 1 b) beschrieben.
1 ml Komplexon III (0,01-n) entspricht 0,230 mg Natrium.

C. *Beleganalysen*

1. Verwendung von Kobaltreagens.

a) Gravimetrische Bestimmung.

Gegeben mg Na^+	Gefunden mg Tripelsalz	Gefunden mg Na^+	Fehler in %
0,500	34,4	0,498	— 0,4
0,500	34,5	0,500	± 0,0
1,000	69,6	1,006	+ 0,6
1,000	69,3	1,003	+ 0,3
1,000	69,0	1,000	± 0,0
1,000	69,2	1,002	+ 0,2
1,000	69,1	1,001	+ 0,1
2,000	137,4	1,990	— 0,5
4,000	274,8	3,980	— 0,5
4,000	276,4	4,003	+ 0,1

b) Komplexometrische Bestimmung über das Kobalt-Tripelsalz.

Gegeben mg Na^+	Gefunden mg Na^+	Fehler in %
0,500	0,503	+ 0,6
1,000	0,992	— 0,8
1,000	1,004	+ 0,4
1,500	1,513	+ 0,7
2,000	1,998	— 0,1
4,000	4,000	± 0,0
4,000	3,991	— 0,2

2. Verwendung von Nickelreagens.

a) Zur gravimetrischen Bestimmung.

Gegeben mg Na^+	Gefunden mg Tripelsalz	Gefunden mg Na^+	Fehler in %
0,500	34,1	0,500	± 0,0
0,500	33,9	0,497	— 0,6
1,000	67,9	0,995	— 0,5
1,000	68,4	1,003	+ 0,3
1,000	67,7	0,993	— 0,7
1,000	69,3	1,012	+ 1,2
2,000	137,8	2,014	+ 0,7
4,000	272,4	3,998	— 0,2

b) Zur komplexometrischen Bestimmung über das Nickel-Tripelsalz.

Gegeben mg Na^+	Gefunden mg Na^+	Fehler in %
0,500	0,501	+ 0,2
0,500	0,496	— 0,8
1,000	0,996	— 0,4
1,000	1,008	+ 0,8
1,500	1,515	+ 1,0
2,000	1,988	— 0,6
4,000	4,000	± 0,0

c) Titration neben Fremdmetallen.

Begleitmetalle	Verhältnis Me : Na	Gegeben mg Na^+	Gefunden mg Na^+	Fehler mg Na^+
K	bis 1,5 : 1	1,00	1,00	± 0,00
NH_4	im großen Überschuß	1,00	1,00	± 0,01
K, Mg	K bis 1,5 : 1 Mg im großen Überschuß	1,00	0,99	— 0,01
K, Mg, NH_4	K bis 1,5 : 1 Mg, NH_4 im großen Überschuß	1,00	1,01	+ 0,01
Ca, Mg, Ba	im großen Überschuß	1,00	1,01	+ 0,01
Mn, Fe(II), Co	im großen Überschuß	1,40	1,40	± 0,00
Cd, Cu, Zn	im großen Überschuß	1,20	1,19	— 0,01

Zusammenfassung

Es werden die Tripelsalze vom Typus $NaMe(II)(UO_2)_3(CH_3COO)_9$ untersucht. Die Tripelsalze mit Me = Ca, Cd, Mn, Fe(II), Co, Ni, Cu werden beschrieben. Die für analytische Zwecke am besten geeigneten Salze des Ni und Co werden zur quantitativen Natriumbestimmung herangezogen. Die gravimetrische Bestimmung als Nickelsalz zeigt einen Fehler von 0,8%, die des Kobalts einen Fehler von 0,5%. Die Salze werden einer komplexometrischen Titration zugeführt. Die Fehler liegen unter 1%. Der Einfluß von Fremdionen, besonders der Alkalimetalle und anderer zweiwertiger Metalle, wird untersucht. Dieser Fehler liegt ebenfalls unter 1%.

Summary

A study was made of the triple salts of the type: $NaMe(II)(UO_2)_3(CH_3COO)_9$. The triple salts of Me = Ca, Cd, Ma, Fe(II), Co, Ni, Cu were described. The salts of nickel and cobalt, which are most suitable for analytical purposes were used for the quantitative determination of sodium. The gravimetric determination using the nickel salt shows an error of 0.8%, that using the cobalt salt 0.5%. The salts were subjected to a complexometric titration. The errors are less than 1%. The effect of foreign ions, especially the alkali metals, and of other divalent metals was studied. This error likewise is below 1%.

Résumé

Recherches sur les sels triples du type $NaMe(II)(UO_2)_3(CH_3COO)_9$ et description des sels dans lesquels Me = Ca, Cd, Mn, Fe(II), Co, Ni, Cu. Les sels de Ni et Co, les plus appropriés pour des applications analytiques, sont utilisés pour le dosage du sodium. Le dosage gravimétrique sous forme de sel de nickel comporte une erreur de 0,8% tandis que cette dernière n'est que de 0,5% pour le sel de cobalt. Les sels soumis à un titrage complexométrique ne donnent lieu qu'à des erreurs inférieures à 1%. L'influence des ions étrangers, celle des métaux alcalins en particulier et celle d'autres métaux bivalents, a été également étudiée; elle conduit à une erreur inférieure à 1%.

Literatur

[1] *A. Streng*, Z. wiss. Mikroskopie **1**, 307 (1884); zitiert nach Z. analyt. Chem. **23**, 185 (1884).
[2] *A. Blanchetière*, Bull. soc. chim. France (4) **33**, 807 (1923).
[3] *H. H. Barber* und *I. M. Kolthoff*, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 1625 (1928).
[4] *N. H. Furman*, *E. R. Caley* und *I. C. Schoonover*, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 1344 (1932); *A. Nau*, Bull. soc. pharm. Bordeaux **65**, 67 (1939).
[5] *R. Lang* und *G. Mück*, Z. analyt. Chem. **93**, 100 (1933).
[6] *J. Dulac* und *A. Bouat*, Ann. école nat. agr. Montpellier **23**, 1913 (1935).
[7] *J. T. Dobbins* und *R. M. Byrd*, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 3288 (1931).
[8] *C. C. Miller* und *F. Traves*, J. Chem. Soc. (London) **1936**, 1390.
[9] *W. R. Wiggins* und *C. E. Wood*, J. Ind. Petrol. Technol. **21**, 105 (1935).
[10] *R. Belcher* und *A. J. Nutten*, Analyt. Chim. Acta **4**, 595 (1950).
[11] *E. Kahane*, Bull. soc. chim. France (4) **47**, 382 (1930).
[12] *H. H. Barber* und *I. M. Kolthoff*, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 3233 (1929).
[13] *N. Schoorl*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **59**, 729 (1940).
[14] *E. M. Chamot* und *H. A. Bedient*, Mikrochem. **6**, 13 (1928).
[15] *J. Kinnunen* und *B. Merikanto*, Chemist-Analyst **43**, 13 (1954).
[16] *J. Kinnunen* und *B. Wennerstrand*, Chemist-Analyst **42**, 30 (1953).
[17] *G. Schwarzenbach*, Komplexometrische Titration, 2. Aufl. Stuttgart: Enke. 1950. S. 76.
[18] *G. Schwarzenbach*, l. c. 17, S. 74.
[19] *L. Déverin*, Schweizer. mineralog. petrogr. Mitt. **18**, 673 (1938).

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie
der Universität Graz

Metallfällungen mit Methylphenylarsinsäuren*

Von

A. Musil und **R. Pietsch**

(Eingegangen am 25. Juni 1957)

Vor kurzem wurden die p_H-Werte der Fällungsbeginne verschiedener Metallionen mit der 2,3- und 3,4-Dimethylphenylarsinsäure mitgeteilt[1]. Wenn man diese p_H-Werte mit jenen vergleicht, die unter sonst gleichen Bedingungen mit Phenylarsinsäure erhalten wurden[2], so bemerkt man erstaunlich große Unterschiede. Da diese nur auf einer Modifizierung der fällenden Wirkung der Arsensäuregruppe durch die beiden Methylgruppen zurückzuführen sein können, sollte näher untersucht werden, wie sich die Fällungseigenschaften der Phenylarsinsäure gegenüber Metallionen mit der Einführung und der Stellung einzelner Methylgruppen ändern. Die grundlegende Tatsache der im Prinzip gleichbleibenden Wirkungen bestimmter Gruppen in organischen Substanzen, die von *F. Feigl*[3] hervorgehoben wurde, kann durch die gleichzeitige Anwesenheit anderer Gruppen beeinflußt werden. Da sich nun bei gleichzeitiger Anwesenheit zweier Methylgruppen in bestimmter Stellung eine Wirkung auf einige Metallionen gezeigt hat, die sogar der Wirkung ähnlich gebauter Naphthylarsinsäuren gleicht, soll versucht werden, der Frage näherzukommen, wie sich die Wirkung einzelner Methylgruppen bei veränderter Stellung auf die fällenden Eigenschaften auswirkt.

Die bei den folgenden Versuchen verwendeten *o*-, *m*- und *p*-Methylphenylarsinsäuren wurden nach *H. Bart*[4] aus den entsprechenden Toluidinen in bekannter Weise hergestellt. Die Substanzen entsprachen den in der Literatur gestellten Anforderungen. Die Arsenanalysen der Substanzen entsprechen den theoretisch errechneten Werten.

In fast allen Fällen wurden bei den nachfolgenden qualitativen Versuchen 0,02-molare Metallsalzlösungen, in einigen Fällen etwas konzentrierter, jeweils mit einem etwa 15fachen molaren Überschuß an Fällungsmittel, verwendet.

* Herrn Prof. Dr. *F. Wessely* zum 60. Geburtstag gewidmet.

o-Methylphenylarsinsäure

In der nachstehenden Tabelle werden die Fällungseigenschaften der Säure gegen verschiedene Metallionen aufgeführt:

Tabelle 1

Metallion	Farbe des Niederschlages	pH bei Fällungsbeginn	Bemerkung
Be^{2+}	weiß	4,5	nicht quantitativ
Mg^{2+}	weiß	7,5	nicht quantitativ
Ca^{2+}	weiß	5,5	nicht quantitativ
Sr^{2+}	keine Reaktion		
Ba^{2+}	keine Reaktion		
Al^{3+}	weiß	3,5	quantitativ
Y^{3+}	weiß	3	quantitativ
La^{3+}	weiß	3	quantitativ
Ce^{3+}	weiß	3	quantitativ
Ti^{4+}	weiß	< 1	quantitativ
Zr^{4+}	weiß	< 1	quantitativ
Th^{4+}	weiß	< 1	quantitativ
V^{5+}	keine Reaktion		
Cr^{3+}	grünlich	2,5	quantitativ
Cr^{6+}	keine Reaktion		
Mo^{6+}	keine Reaktion		
W^{6+}	keine Reaktion		
UO_2^{2+}	weiß	1	quantitativ
Mn^{2+}	weiß	3	quantitativ
Fe^{2+}	grün	2	nicht quantitativ
Fe^{3+}	bräunlich	1	quantitativ
Co^{2+}	hellila	5,5	nicht quantitativ
Ni^{2+}	grün	5	nicht quantitativ
Ru^{3+}	keine Reaktion		
Rh^{3+}	keine Reaktion		
Pd^{2+}	gelbbraun	4	nicht quantitativ
Ir^{4+}	keine Reaktion		
Pt^{4+}	keine Reaktion		
Cu^{2+}	weißlichblau	4	quantitativ
Ag^{+}	weiß	5	quantitativ
Au^{3+}	alkalisch Farbänderung		
Zn^{2+}	weiß	3,5	quantitativ
Cd^{2+}	weiß	3,5	quantitativ
Hg^{+}	weiß	2	quantitativ
Hg^{2+}	weiß	2	nicht quantitativ
In^{3+}	weiß	< 1	quantitativ
Tl^{+}	keine Reaktion		
Sn^{2+}	weiß	< 1	quantitativ
Sn^{4+}	weiß	< 1	quantitativ
Pb^{2+}	weiß	3	nicht quantitativ
Bi^{3+}	weiß	1	quantitativ

Mit Ausnahme von Mg^{2+}, Ca^{2+} und Hg^{+}, die pulverig bis kristallin ausfallen, sind die Niederschläge flockig. Diejenigen von Cr^{3+} und La^{3+} sind schwer, die sonstigen durchwegs gut filtrierbar. Die Farben der Niederschläge entsprechen in allen Fällen noch einigermaßen den bei den betreffenden Metallionen üblichen Farben.

m-Methylphenylarsinsäure

Die in der Tabelle 2 wiedergegebenen Beobachtungen zeigen die Ergebnisse der Versuche mit *m*-Methylphenylarsinsäure.

Tabelle 2

Metallion	Farbe des Niederschlages	pH bei Fällungsbeginn	Bemerkung
Be^{2+}	weiß	3	nicht quantitativ
Mg^{2+}	weiß	6	nicht quantitativ
Ca^{2+}	weiß	7	nicht quantitativ
Sr^{2+}	keine Reaktion		
Ba^{2+}	keine Reaktion		
Al^{3+}	weiß	2,5	quantitativ
Y^{3+}	weiß	3	quantitativ
La^{3+}	weiß	3	quantitativ
Ce^{3+}	weiß	3	quantitativ
Ti^{4+}	weiß	< 1	quantitativ
Zr^{4+}	weiß	< 1	quantitativ
Th^{4+}	weiß	1	quantitativ
V^{5+}	keine Reaktion		
Cr^{3+}	grün	2,5	quantitativ
Cr^{6+}	keine Reaktion		
Mo^{6+}	keine Reaktion		
W^{6+}	keine Reaktion		
UO_2^{2+}	weiß	1	quantitativ
Mn^{2+}	weiß	3	quantitativ
Fe^{2+}	grün	2,5	nicht quantitativ
Fe^{3+}	weiß	< 1	quantitativ
Co^{2+}	violett	4	fast quantitativ
Ni^{2+}	weiß	4,5	fast quantitativ
Ru^{3+}	keine Reaktion		
Rh^{3+}	keine Reaktion		
Pd^{2+}	keine Reaktion		
Ir^{4+}	keine Reaktion		
Pt^{4+}	keine Reaktion		
Cu^{2+}	hellblau	2,5	quantitativ
Ag^{+}	gelblichweiß	5	quantitativ
Au^{3+}	Farbänderung		
Zn^{2+}	weiß	2,5	quantitativ
Cd^{2+}	weiß	3,5	quantitativ
Hg^{+}	weiß	< 1	quantitativ
Hg^{2+}	weiß	2,5	nicht quantitativ

(Fortsetzung der Tabelle 2)

Metallion	Farbe des Niederschlages	pH bei Fällungsbeginn	Bemerkung
In^{3+}	weiß	1	quantitativ
Tl^{+}	keine Reaktion		
Sn^{2+}	weiß	< 1	quantitativ
Sn^{4+}	weiß	< 1	quantitativ
Pb^{2+}	weiß	3,5	nicht quantitativ
Bi^{3+}	weiß	1	quantitativ

Sämtliche Niederschläge sind gut filtrierbar, jene von Ca^{2+}, Co^{2+} und Cu^{2+} sind manchmal pulverig bis kristallin, im allgemeinen flockig. Mit Ausnahme der Niederschläge von UO_2^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+} und Ag^{+} zeigen alle die ihren Metallbestandteilen zukommenden Farben.

p-Methylphenylarsinsäure

Tabelle 3

Metallion	Farbe des Niederschlages	pH bei Fällungsbeginn	Bemerkung
Be^{2+}	weiß	3	nicht quantitativ
Mg^{2+}	weiß	6	nicht quantitativ
Ca^{2+}	weiß	7	nicht quantitativ
Sr^{2+}	keine Reaktion		
Ba^{2+}	keine Reaktion		
Al^{3+}	weiß	2,5	quantitativ
Y^{3+}	weiß	2,5	quantitativ
La^{3+}	weiß	2,5	quantitativ
Ce^{3+}	weiß	2,5	quantitativ
Ti^{4+}	weiß	< 1	quantitativ
Zr^{4+}	weiß	< 1	quantitativ
Th^{4+}	weiß	1	quantitativ
V^{5+}	keine Reaktion		
Cr^{3+}	grün	2,5	quantitativ
Cr^{6+}	keine Reaktion		
Mo^{6+}	keine Reaktion		
W^{6+}	keine Reaktion		
UO_2^{2+}	weiß	1	quantitativ
Mn^{2+}	weiß	3	quantitativ
Fe^{2+}	grün	2,5	nicht quantitativ
Fe^{3+}	weiß	1	quantitativ
Co^{2+}	violett	3	quantitativ
Ni^{2+}	weißlich	4	quantitativ
Ru^{3+}	keine Reaktion		
Rh^{3+}	keine Reaktion		
Pd^{2+}	braun	4	nicht quantitativ
Ir^{4+}	keine Reaktion		
Pt^{4+}	keine Reaktion		
Cu^{2+}	blau	2	quantitativ

(Fortsetzung der Tabelle 3)

Metallion	Farbe des Niederschlages	pH bei Fällungsbeginn	Bemerkung
Ag^+	weiß	5	quantitativ
Au^{3+}	keine Reaktion		
Zn^{2+}	weiß	3	quantitativ
Cd^{2+}	weiß	3,5	quantitativ
Hg^+	weiß	< 1	quantitativ
Hg^{2+}	weiß	1,5	nicht quantitativ
In^{3+}	weiß	1	quantitativ
Tl^+	keine Reaktion		
Sn^{2+}	weiß	< 1	quantitativ
Sn^{4+}	weiß	< 1	quantitativ
Pb^{2+}	weiß	3	nicht quantitativ
Bi^{3+}	weiß	1	quantitativ

Mit Ausnahme von Eisen zeigen alle Niederschläge wieder die nach den Metallbestandteilen zu erwartenden Farben. Sie sind mit Ausnahme von Mg^{2+}, Ca^{2+} und Co^{2+}, die pulverige bis kristalline Niederschläge geben, flockig und mit Ausnahme von Be^{2+}, Cr^{3+} und eventuell Ni^{2+} gut filtrierbar.

Die Tabelle 4 zeigt die Gegenüberstellungen der Fällungsergebnisse der drei isomeren Methylphenylarsinsäuren.

Tabelle 4

pH	Methylphenylarsinsäure		
	o-	*m-*	*p-*
1	Ti^{4+}, Zr^{4+}, Th^{4+}, In^{4+}, $Sn^{2+,4+}$	Ti^{4+}, Zr^{4+}, Fe^{3+}, Hg^+, $Sn^{2+,4+}$	Ti^{4+}, Zr^{4+}, Hg^+, $Sn^{2+,4+}$
	UO_2^{2+}, Fe^{3+}, Bi^{3+}	Th^{4+}, UO_2^{2+}, In^{3+}, Bi^{3+}	Th^{4+}, UO_2^{2+}, Fe^{3+} Bi^{3+}, In^{3+}
2	Hg^+, (Fe^{2+})		(Hg^{2+}) Cu^{2+}
	Cr^{3+}	Al^{3+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Zn^{2+},	Al^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+},
3		(Fe^{2+}, Hg^{2+})	Cr^{3+}, (Fe^{2+})
	Y^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}, Mn^{2+}, (Pb^{2+}, Hg^{2+})	Y^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}, Mn^{2+}, (Be^{2+})	Co^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+} (Be^{2+}, Pb^{2+})
4	Al^{3+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} Cu^{2+}, (Pd^{2+})	Cd^{2+}, (Pb^{2+}) (Co^{2+})	Cd^{2+} Ni^{2+}, (Pd^{2+})
5	(Be^{2+}) (Ni^{2+}), Ag^+	(Ni^{2+}) Ag^+	Ag^+
6	(Ca^{2+}, Co^{2+})	(Mg^{2+})	(Mg^{2+})
7		(Ca^{2+})	(Ca^{2+})
	(Mg^{2+})		
8			

Bei Betrachtung der Tabelle 4 kann man eine Verschiebung der Fällungsbeginne nach saureren Werten feststellen, wenn man von der *o*- zur *p*-Methylphenylarsinsäure übergeht. Dies trifft nicht zu auf die Elemente Zr, Ti, Th, Sn, In, Bi, U, Fe, Cr, Mn, Pb, Cd, Ag, La, Ce, Y und eventuell Pd, die keine oder zumindest keine wesentliche Veränderung ihres Fällungsbeginnes erkennen lassen. Eine merkliche Verschiebung nach saureren Werten zeigen hingegen Mg, Ni, Co, Cu und Al, ferner Hg, Zn und Be. Dabei kann man feststellen, daß die größten Verschiebungen der Fällungsbeginne beim Übergang von der *o*-Methylphenylarsinsäure zur *m*-Methylphenylarsinsäure eintreten, während der Übergang von dem *m*- zum *p*-Isomeren nur mehr ganz vereinzelt auf die Fällungsbeginne einwirkt. Auffallend ist die gänzlich unerwartete Verschiebung der Fällungsbeginne von Ca, das außerdem nur bei sehr erhöhten Konzentrationen der beteiligten Bestandteile gefällt werden konnte, da in den üblichen 0,02-molaren Lösungen überhaupt keine Fällungen feststellbar waren. Es ist also eine ausgesprochen geringe Einwirkung der hier bearbeiteten Säuren auf Ca gegeben. Auch das Ausbleiben einer Fällung von Pd mit dem *m*-Isomeren ist in diesem Zusammenhang zu erwähnen.

Wie auch bei den früher untersuchten 2,3- und 3,4-Dimethylphenylarsinsäuren ist kein Unterschied in den Dissoziationskonstanten der isomeren Säuren vorhanden, wie die Tabelle 5 zeigt.

Tabelle 5

	Methylphenylarsinsäure		
	o-	*m*-	*p*-
Dissoziationskonstante	$1{,}5 \cdot 10^{-4\ 5}$	$1{,}5 \cdot 10^{-4\ 5}$	$1{,}4 \cdot 10^{-4\ 6}$
Löslichkeit in g/1000 ml H_2O bei 20°	12,9	22,2	9,3

Hingegen besteht in der Löslichkeit der einzelnen Säuren ein gewisser Unterschied und zwar ist er zwischen dem *o*- und *m*-Isomeren wesentlich größer als zwischen der *o*- und der *p*-Methylphenylarsinsäure. Dies könnte möglicherweise mit der Beobachtung in Beziehung gebracht werden, daß die größte Änderung in den Fällungsbeginnen beim Übergang von dem *o*- zum *m*-Isomeren eintritt. Allerdings ist dabei zu bedenken, daß der Erhöhung der Löslichkeit der Substanzen eine Erniedrigung des p_H-Wertes des Fällungsbeginnes gegenübersteht. Eine ähnliche Beobachtung konnte ja auch bei 2,3- und 3,4-Dimethylphenylarsinsäure[1] gemacht werden. Jedoch zeigte sich gerade dort durch den Vergleich mit den entsprechenden Naphthylarsinsäuren, daß umgekehrt einer Erniedrigung des Fällungs-p_H-Wertes von Metallen auch eine Erniedrigung der Löslichkeit gegenübersteht. Jedenfalls sind zu dieser Frage noch weitere Untersuchungen notwendig.

Ferner soll noch darauf hingewiesen werden, daß mit Ausnahme von Pb und Ca die gleichen Elemente eine Verschiebung ihrer Fällungsbeginne mit den Methylphenylarsinsäuren nach saureren Werten erfahren, wenn man von der *o*- zur *m*- bzw. *p*-Stellung übergeht, wie bei den Dimethylphenylarsinsäuren bei einer analogen Stellungsveränderung.

Zusammenfassung

Es werden die Fällungseigenschaften von *o*-, *m*- und *p*-Methylphenylarsinsäure mit verschiedenen Metallionen mitgeteilt. Die Unterschiede der isomeren Säuren in ihren fällenden Eigenschaften werden diskutiert und Vergleiche mit anderen Säuren gezogen.

Summary

The precipitation characteristics of *o*-, *m*-, and *p*-methylphenylarsinic acids with various metal ions are given. The differences of the isomeric acids in their precipitation behavior are discussed and compared with those of other acids.

Résumé

Description des propriétés des acides *o*-, *m*- et *p*-méthylphénylarsoniques relativement à la précipitation de différents ions métalliques.

Discussion sur les différences de propriétés précipitantes des acides isomères et comparaison à d'autres acides.

Literatur

[1] *R. Pietsch*, Mikrochim Acta [Wien] **1957**, 705.

[2] *R. Pietsch*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 161.

[3] *F. Feigl*, Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions. New York: Academic Press. 1949.

[4] *H. Bart*, Ann. Chem. **429**, 80 (1922).

[5] *D. Pressmann* und *D. H. Brown*, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 540 (1943).

[6] *J. A. Portnov*, J. Gen. Chem. **18**, 594 (1948), zitiert noch Chem. Abstr. **43**, 57 (1949).

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie
der Universität Graz

Bestimmung von Vanadium mit β-Benzoylphenylhydrazin*

Von

A. Musil und W. Haas

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 28. Juni 1957)

Für die kolorimetrische Bestimmung von Vanadium sind schon mehrere Substanzen aufgefunden und entsprechende Bestimmungsmethoden ausgearbeitet worden, wie z. B. mit Strychnin[1], Diphenylamin[2], Diphenylcarbazon[3], Benzoylphenylhydroxylamin[4] und andere, jedoch zeigt jede einzelne Bestimmungsmethode gewisse Mängel.

Soll Vanadium nach einer dieser Methoden bestimmt werden, so hängt die Wahl der Methode von der Zusammensetzung der Probe ab. Zwei

Tabelle 1

mμ	Ext.	mμ	Ext.
310	∞	390	0,370
320	1,700	400	0,384
325	1,250	410	0,435
330	0,940	420	0,438
340	0,580	440	0,310
350	0,410	480	0,098
360	0,355	500	0,071
370	0,330		
380	0,335		

oder mehrere Metalle sind jeweils vor der Vanadiumbestimmung abzutrennen, weil sie durch ihre Eigenfarbe oder auch durch Reaktion mit dem Vanadium-Reagens die kolorimetrische Bestimmung stören. Aus diesen Gründen ist es daher erwünscht, möglichst viele Vanadium-Reagenzien zu kennen, die für eine kolorimetrische Bestimmung brauchbar sind. Je

* Herrn Prof. Dr. *F. Wessely* zum 60. Geburtstag gewidmet.

nach den Begleitelementen kann dann die eine oder andere Methode zur Bestimmung angewandt werden.

Mit β-Benzoylphenylhydrazin bildet Vanadat eine gelbgrüne Färbung, die, wie später gezeigt wird, dem Lambert-Beerschen Gesetz gehorcht. Sie entsteht nur in saurem Milieu, ist in einigen Lösungsmitteln, wie z. B. Alkoholen, Äther u. a., löslich, in anderen, z. B. Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und dergleichen, nicht löslich.

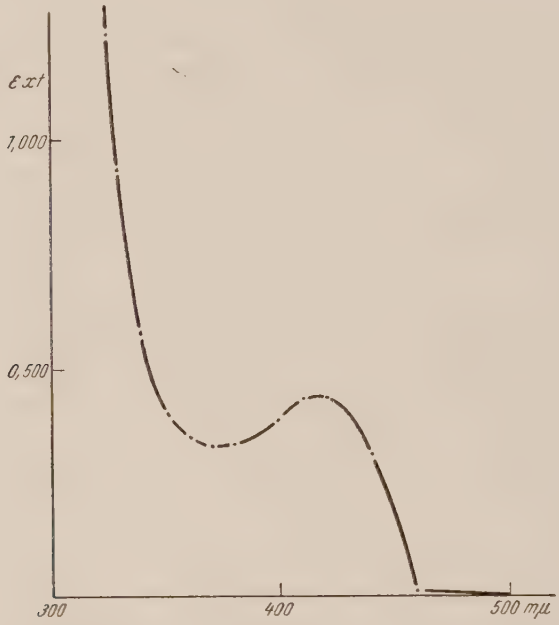


Abb. 1

Das Reagens selbst ist nach folgender Vorschrift leicht und in großer Reinheit darstellbar: Zwei Mol Phenylhydrazin werden in der fünffachen Menge Äther gelöst. Nach Abkühlen wird allmählich ein Mol Benzoylchlorid eingetragen. Der entstandene Kristallbrei wird nach Filtration mit Wasser ausgekocht und der Rückstand aus Alkohol umgelöst. Die nunmehr auskristallisierenden Prismen sind blendend weiß und schmelzen bei 168° C. Für die kolorimetrische Bestimmung stellt man sich eine 0,2%ige Lösung des Reagens in einer Mischung von 90% Aceton und 10% Eisessig her. Sie ist gegen Licht und Luft beständig.

Kolorimetrische Bestimmung des Vanadiums

Ermittlung des Absorptionsmaximums

Zur Feststellung der Wellenlänge, bei der maximale Absorption auftritt, wurde eine Lösung von 4 μg Vanadium in 9 ml Wasser mit einem ml

Reagens versetzt und die gelbgrün gefärbte Lösung mit einem Zeiss-Spektrophotometer vermessen. In Tabelle 1 sind die gefundenen Extinktionswerte angeführt und in Abb. 1 das Ergebnis graphisch dargestellt.

Hieraus ist ersichtlich, daß der gelbgefärbte Komplex bei 420 mμ ein deutliches und brauchbares Maximum besitzt.

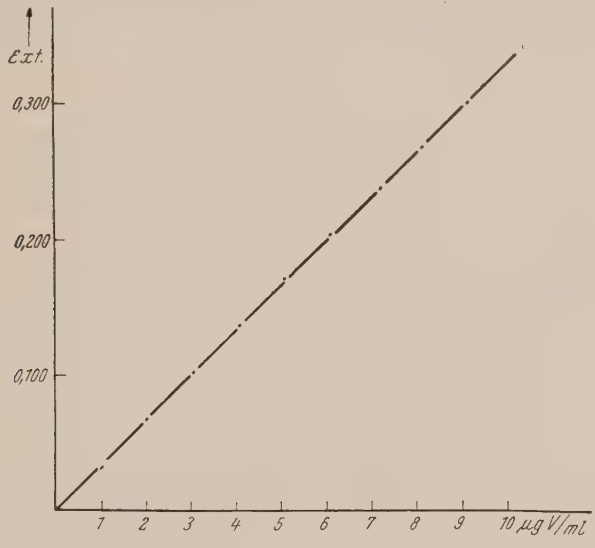


Abb. 2

Aufstellung der Eichkurve

Die Messungen zur Aufstellung der Eichkurve wurden mit dem lichtelektrischen Kolorimeter von Dr. B. Lange ausgeführt Als Vergleichs-

Tabelle 2

μg V/ml	Ext.	μg V/ml	Ext.
1	0,034	6	0,206
2	0,069	7	0,238
3	0,103	8	0,271
4	0,138	9	0,304
5	0,173	10	0,338

lösung konnte Wasser verwendet werden; das blaue Lichtfilter wurde vorgeschaltet. Die Eichlösungen wurden folgendermaßen hergestellt:

Von einer 10 μg V/ml enthaltenden Vanadatlösung, deren genauer Gehalt an Vanadium durch mehrfache andere Bestimmungen gesichert war, wurden 10 bis 90 ml mit Wasser auf 90 ml ergänzt und sofort nach Zu-

gabe von 10 ml Reagens die Absorption gemessen. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 2 angeführt und in Abb. 2 die zugehörige Eichkurve dargestellt.

Einfluß von Säuren und Salzen auf die Absorption

In der 100-ml-Küvette des Kolorimeters nach Dr. B. Lange wurden folgende Lösungen in der angegebenen Reihenfolge gemischt und sofort

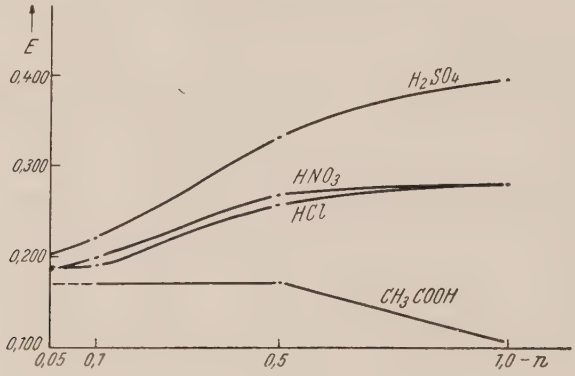


Abb. 3

nach dem Vermischen die Absorption gemessen. 50 ml einer Vanadatlösung mit einem Vanadiumgehalt von 10 μg/ml versetzten wir mit so viel verdünnter Säure, daß die Endlösung nach Ergänzen mit Wasser und Zusatz von 10 ml Reagens eine bestimmte Normalität an Säure besaß und das Gesamtvolumen 100 ml betrug. Die Resultate dieser Versuch sind in der nachstehenden Tabelle 3 bzw. in Abb. 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

Endnormalität an Säure	Extinktion			
	HCl	HNO_3	H_2SO_4	CH_3COOH
0,001	0,764	0,176	0,165	
0,005	0,164	0,170	0,173	
0,01	0,173	0,173	0,177	
0,05	0,186	0,190	0,206	
0,1	0,200	0,190	0,222	0,173
0,5	0,268	0,260	0,338	0,173
1,0	0,280	0,280	0,395	0,107

Auf Grund dieser Ergebnisse wird die Bestimmung von Vanadium in schwach essigsaurer Lösung durchgeführt, da in einer solchen Lösung die Farbintensität des Vanadiumkomplexes beständig ist. Die Essigsäurekonzentration in der Endlösung kann bis zu 0,5-normal sein. In

stärker saurer Lösung sinkt die Farbintensität, während in mineralsaurer Lösung die Absorption mit steigender Normalität an Säure durchwegs zunimmt. Es tritt hier kein Bereich mit konstanter Extinktion auf.

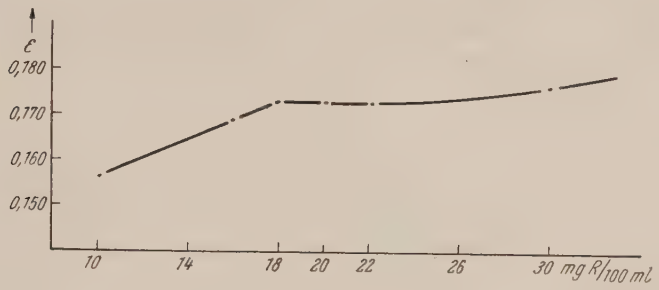


Abb. 4

Phosphorsäure stört schon in geringen Mengen, indem sie den grüngelben Vanadiumkomplex braun färbt. Außerdem verblaßt diese Braunfärbung in sehr kurzer Zeit.

Alkali- und Erdalkalisalze stören die Vanadiumbestimmung nicht. Von den Metallen der Ammoniumsulfidgruppe müssen die gefärbten Ionen abgetrennt werden. Wolframat und Molybdat verhindern die Bildung des Vanadiumkomplexes und müssen daher ebenfalls vor der Vanadiumbestimmung abgetrennt werden.

Tabelle 4

mg Reagens	Ext.
10	0,156
16	0,169
18	0,173
20	0,173
22	0,173
30	0,177

Untersuchungen über den Einfluß des Reagensmenge auf die Farbintensität bei gleicher Menge an Vandium ergaben das in Tabelle 4 und Abb. 4 zusammengefaßte Resultat.

Als Ergebnis dieser Versuche kann demnach die Reagensmenge 10 ml $\pm$ 10% betragen, ohne daß die Absorption des Vanadiumkomplexes verändert wird.

Zusammenfassung

β-Benzoylphenylhydrazin wurde als brauchbares Reagens zur kolorimetrischen Vanadiumbestimmung erkannt. Die Substanz ist leicht in genügender Reinheit herzustellen und reagiert mit Mikrogramm-Mengen Vanadium mit grüngelber Farbe. Untersuchungen über den Einfluß verschiedener Säuren und Salze auf die Bildung des Farbkomplexes wurden ausgeführt. Vanadium kann demnach neben einigen Metallen direkt und mit guter Reproduzierbarkeit bestimmt werden.

Summary

It has been found that 2-benzoylphenylhydrazine is a usable reagent for the colorimetric determination of vanadium. The material is readily prepared in satisfactory purity. It yields a green-yellow color with microgram amounts of vanadium. The effect of various acids and salts on the production of the color complex was studied. Vanadium may be determined directly in the presence of several metals and with good reproducibility.

Résumé

Il a été reconnu que la benzoyl 2-phénylhydrazine est un réactif utilisable pour la détermination colorimétrique du vanadium. Cette substance est facile à préparer avec une pureté suffisante et réagit avec des quantités de vanadium de l'ordre de grandeur du microgramme avec apparition d'une coloration jaune-vert. Des recherches ont été effectuées relativement à l'influence de différents acides et sels sur la formation du complexe coloré. La méthode permet de déterminer le vanadium directement et avec une bonne reproductibilité en présence de quelques autres métaux.

Literatur

[1] *A. W. Gregory*, Chem. News **100**, 221 (1909).
[2] *V. L. Meaurio*, Ann. chim. anal. **23**, 47 (1918).
[3] *A. Thiel*, Absolutkolorimetrie. Berlin: de Gruyter. 1939.
[4] *S. Ch. Shome*, Analyt. Chemistry **23**, 1186 (1951).

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

Eine rasche Fluor-Mikrobestimmung durch Destillation und Absorption*

Von

H. Balłczo, G. Doppler und **A. Lanik**

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 9. Juli 1957)

Unter den zahlreichen Methoden zur Bestimmung des Fluors gibt es wohl wenige, die sowohl rasch als auch zuverlässig sind. Die direkten gravimetrischen Methoden sind meist nicht störungsfrei anwendbar[1], während die direkten kolorimetrischen Methoden zufolge ihrer großen Störanfälligkeit am wenigsten verläßlich sind. Es bleibt demnach nur die Destillation[1, 2] als zuverlässigste, wenn auch bisher langwierigste Methode bestehen. Industrie und Praxis benötigen aber immer mehr eine rasche und verläßliche Methode zur Bestimmung des Fluorgehaltes der verschiedensten technischen und natürlichen Produkte und so entschlossen wir uns, das Destillationsverfahren trotz seiner Mängel, auf die schon *F. W. Chapman*[3] durch die Feststellung der Flüchtigkeit der Fluoride von Bor, Arsen, Chrom, Mangan und Germanium hingewiesen hat, zu verwenden. Wir verbesserten die Methode dadurch, daß wir bei dieser Wasserdampfdestillation kein Destillat auffingen, sondern nur den Fluorwasserstoff aus der Gasphase ohne Kondensation des Wasserdampfes bei Temperaturen über 100° C in einem flüssigen Absorber zurückhielten. Dadurch ersparten wir das zeitraubende Eindampfen der stets großen Destillatmengen.

Grundsätzlich kann der Fluorwasserstoff auf fester oder in flüssiger Phase angereichert werden. Die Absorption in 0,05-n Natronlauge ist bei Temperaturen über 100° C wegen der relativ kleinen Dissoziationskonstante der Flußsäure ($6{,}71 \cdot 10^{-4}$)[4] nicht möglich. Fluorwasserstoff ist unter diesen Bedingungen mit Wasserdampf flüchtig[5] (vgl. Tabelle 1

* Herrn Univ.-Prof. Dr. *F. Wessely* in aufrichtiger Verehrung zum 60. Geburtstag gewidmet.

sowie Abb. 1). Diese Protolyse läßt sich entweder durch Erhöhung des p_H-Wertes oder durch komplexe Bindung der Fluorid-Ionen zurückdrängen. Während im alkalischen Bereich sowohl Thorium als auch Beryllium durch Bildung schwerlöslicher Hydroxyde die Absorption unmöglich machen, gelingt diese beim Thorium zumindest teilweise durch Zuhilfenahme eines zweiten Komplexbildners, der Weinsäure; doch sind die Verhältnisse durch Bildung verschiedener Thorium-Weinsäure-Komplexe sehr kompliziert und letztlich für eine quantitative Bestimmung des Fluorid-Ions nur hinderlich.

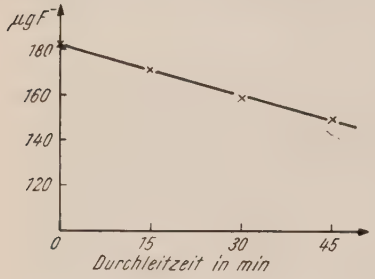


Abb. 1. Abnahme des Fluorgehaltes einer Lösung von NaF in 0,05-n NaOH beim Durchleiten von Wasserdampf[5]

Unter Zugrundelegung einiger Vereinfachungen läßt sich zeigen[5], daß von allen Komplexbildnern das Aluminium in Anwesenheit von Natrium-Ionen im Hinblick auf die Möglichkeit der Kryolithbildung die größte Aussicht auf Erfolg verspricht. Wir versuchten daher, im sauren Bereich jenes p_H-Gebiet auszuwählen, das nicht nur die vollständige Lösung des Aluminiums ohne Bildung von Hydroxokomplexen, sondern auch eine genügende Stabilität der gebildeten Fluoridkomplexe gewährleistet. Hierfür hat sich ein p_H-Wert von 3 am besten bewährt.

Die Endbestimmung des Fluorgehaltes in dieser Aluminiumlösung kann zweckmäßig nur maßanalytisch oder kolorimetrisch erfolgen.

Tabelle 1. Abnahme des Fluorgehaltes einer Lösung von Natriumfluorid in 0,05-n Natronlauge beim Durchleiten von Wasserdampf[5]

Durchleitzeit in Minuten	µg Fluorid		Fluoridverlust	
	vorgelegt	gefunden	in µg	in %
15	182,0	171,3	10,7	5,9
30	182,0	158,5	23,5	12,9
45	182,0	149,2	32,8	18,0

Eine direkte maßanalytische Bestimmung des Fluorid-Ions im Aluminiumabsorber ist nicht möglich. Dagegen läßt sich das Fluorid-Ion leicht indirekt durch Erfassung des Überschusses an Aluminium-Ionen ermitteln. Unter den Möglichkeiten der Aluminiumbestimmung kann man wieder eine direkte und eine indirekte Bestimmung unterscheiden. Aluminium läßt sich nach den neueren Arbeiten von *Flaschka* und *Abdine*[6] mit 1-(2-Pyridyl-azo)-2-naphthol (PAN)[7] bei 100° C in Anwesenheit von Kupferkomplexonat direkt bestimmen. Doch wurde auch eine in-

direkte Bestimmung des Aluminiums durch Zufügen sowohl eines Fluoridüberschusses als auch eines Aethylendiamintetraacetatüberschusses eingehend erforscht. So versuchten wir die Rücktitration des Fluoridüberschusses mit Thorium-, Beryllium-, Eisen- und Aluminium-Maßlösungen[5, 8]. Den AeDTA-Überschuß titrierten wir versuchsweise mit Eisen sowohl potentiometrisch[9] als auch unter Verwendung von Redoxindikatoren, wie des Variaminblau B[10] und des o-Tolidin[11]. Neben den Versuchen, den AeDTA-Überschuß mit Kupfer (als Indikator wurden Murexid[12], Variaminblau B[13], o-Tolidin[11] und PAN-Indikator[7] verwendet) bzw. Aluminium (unter Anwesenheit von Kupferkomplexonat und PAN-Indikator) rückzutitrieren, ist als besonders empfindliche Methode die Rücktitration mit einer Zinkmaßlösung in 35 bis 40% Aceton enthaltendem Medium unter Verwendung von Dithizon als Indikator[14] hervorzuheben. Jedoch eignen sich alle diese maßanalytischen Bestimmungsmethoden wegen des ungünstigen Äquivalentgewichtes (ein Aluminium-Ion vermag bis zu sechs Fluorid-Ionen komplex zu binden) sowie der oft entsprechend den Titrationsbedingungen verschieden definierten Komplexbildung nicht gut, so daß man mit 0,1-n Maßlösungen kaum unter die Fehlergrenze von 1% gelangt.

Tabelle 2. Die Lage des Absorptionsmaximums des Aluminium-Chromazurol S-Farblacks (gemessen gegen Chromazurol S) in Abhängigkeit vom Alkoholgehalt der Lösungen

% Alkohol	Extinktionsmaximum in mμ
0	546,1
16	549,2
18	549,7
20	550,1
22	550,6
24	551,0
26	551,3
28	551,5
30	551,7
40	552,5

Es war daher naheliegend, die allgemein für kleine Mengen empfindlichere Kolorimetrie heranzuziehen, obwohl damit selbstverständlich keine Steigerung der Genauigkeit erreicht werden kann. Da eine direkte Bestimmung des Fluorid-Ions auch kolorimetrisch unmöglich ist, entschlossen wir uns, das Fluorid-Ion indirekt durch die Farblackbildung des Aluminiums mit einem Triphenylmethanfarbstoff und nachheriger Messung des Extinktionswertes zu bestimmen. Auf diese Weise gelang es uns, auch noch kleine Fluormengen gut und rasch zu erfassen. Als beste Aluminiumbestimmung erschien uns die von *B. J. MacNulty* und *L. D. Woollard*[15] empfohlene Methode der Farblackbildung mit dem Triphenylmethanfarbstoff Chromazurol S.

Während *MacNulty* und *Woollard* das destillierte Fluorid-Ion mittels Aluminium-Chromazurol S-Lack (Ausbleichreaktion) bestimmten, konnten wir zur Bestimmung der Fluorid-Ionenkonzentration die direkte Aluminium-Farblackbildung zur Anwendung bringen. Auch wir ver-

wendeten das durch sein Dissoziationsgleichgewicht günstige p_H von 4,25, doch verbesserten wir die Arbeitsweise, indem wir in alkoholischer Lösung arbeiteten und so die Reaktionszeit so sehr verkürzten, daß wir ohne Erwärmen auf 60° C bereits nach 2 Stunden die konstante Farbtiefe erreichten (20° C). Ferner gelang es uns, das Extinktionsmaximum, das nach genauer Überprüfung etwas unter 550 mμ liegt, durch Veränderung des Alkoholgehaltes auf genau 550 mμ einzustellen (vgl. Tabelle 2). Die Extinktionen der so erhaltenen Farblacklösungen waren — *saubere* Gefäße vorausgesetzt — bis zu 30 und mehr Stunden konstant. Der Alkoholzusatz hat weiter den Vorteil, die Farbtiefe zu vergrößern, so daß wir mit geringeren Farbstoffkonzentrationen das Auslangen fanden. Durch Anwendung eines etwas größeren Überschusses an Chromazurol S (Fa. Siegfried, Zofingen, bzw. Fa. Geigy, Basel) erreichten wir bei verhältnismäßig sehr guter Linearität eine Vergrößerung des Bereiches gegenüber dem von *MacNulty* von 0 bis 20 μg auf 0 bis 50 μg Fluor. Durch geeignete Verdünnungsverfahren wurde dieser Bereich noch auf das Zehnfache erweitert, so daß letztlich Mengen von 0 bis 500 μg Fluor erfaßt werden können.

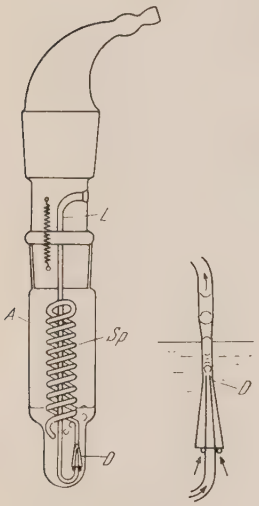


Abb. 2. Absorptionsgefäß

Mikroanalytische Bestimmung

a) Methodik

Der Gedanke, den Fluorwasserstoff aus der Gasphase zu absorbieren, stieß zunächst auf fast unüberwindliche Schwierigkeiten, sollte doch der Absorber unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit, die bei dieser Wasserdampfdestillation nicht leicht zu regeln ist, Fluorwasserstoff aus der Gasphase quantitativ aufnehmen. Erst das in Abb. 2 dargestellte einfache „Wasserstrahlpumpenprinzip" brachte die Lösung dieses Problems. Der durch das zu einer Spitze ausgezogene, nach oben gekrümmte Ende des Gaseinleitungsrohres austretende Gasstrom reißt das Absorptionsmittel, in unserem Fall das schwach saure Aluminiumchlorid, mit nach oben in das spiralförmig gewundene Absorptionsrohr, das ihn mit dem fein verteilten Absorptionsmittel wieder in die Lösung zurückführt. Diese Anordnung ist tatsächlich von der Strömungsgeschwindigkeit unabhängig und hat sich selbst bei sehr raschem Gasstrom bewährt. In Weiterentwicklung der ursprünglich von *W. B. Huckabay*[16,1] entwickelten Destillationsapparatur gelangten wir zu dem in Abb. 3 in schematischer Darstellung wiedergegebenen Gerät.

Im Kolben S wird Wasserdampf erzeugt, der zunächst bei geschlossenem Hahn H und geschlossenem Hahn des Zulauftrichters N durch das Sicherheitsventil V entweicht. Das Probenmaterial wird mittels eines langstieligen Trichters direkt in den Destillationsraum B eingefüllt. Der Trichter vermeidet eine Benetzung des übrigen Destillationsraumes und somit Fluorverluste. Nachgespült wird nur mit 53,6%iger Perchlorsäure, die, wie nachstehendes Diagramm (Abb. 4) zeigt, bei 140° C beginnt, nur Wasserdampf zu entsenden, wobei aber gleichzeitig die Konzentration an Perchlorsäure so stark ansteigt, daß nur durch Zuführung neuen Wasserdampfes die Destillationsflüssigkeit im Sieden erhalten werden kann[17].

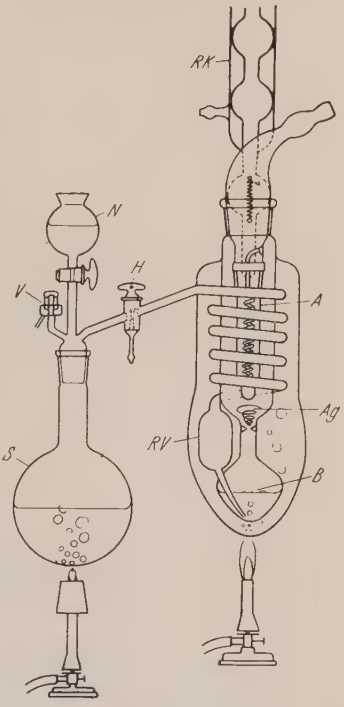


Abb. 3. Destillationsapparatur

Die Herstellung der 53,6%igen Perchlorsäure ergibt sich unter Berücksichtigung der Dichte durch Vermischung von 2 Teilen Merck'scher Perchlorsäure von der Dichte 1,67 (etwa 70%ig) mit 1 Teil Wasser (bzw. Probelösung).

Auch bei dieser Apparatur wird der Destillationsraum B durch ein Heizbad (Essigsäureisoamylester) indirekt auf die notwendige Destillationstemperatur von 140° C gebracht. Die Badflüssigkeit wird zweckmäßig bis zu zwei Drittel des Heizmantels eingefüllt, um eine möglichst gleichmäßige und frühzeitige Erwärmung des Absorbergefäßes A zu garantieren. Andernfalls kann es vorkommen, daß nach dem beginnenden Sieden die Erwärmung des Absorbers A so rasch erfolgt, daß der Gasstrom nicht mehr in der Lage ist, die verhältnismäßig enge Düse D (Abb. 2) zu passieren und somit das Destillationsgut zurücktreibt. Das kann besonders dann sehr ins Gewicht fallen, wenn vorzeitig Wasserdampf in die noch kalte Apparatur ($< 100°$ C) geleitet wurde. Dieser kondensiert an den kühleren Teilen der Außenwand des Absorbers und erzeugt beim beginnenden Sieden des Wärmebades und Erreichen der Temperatur von 100 ° C einen sehr rasanten Druckanstieg. Das Rücksteigen in den Kolben S wurde durch Einbau der Erweiterung RV verhindert, die dem Volumen nach mindestens die gesamte Destillationsmenge zu fassen vermag. Nach dem Erreichen der Siedetemperatur wird der Hahn H vorsichtig geöffnet und der zur Destillation notwendige Wasserdampf nachgeliefert. Während

bei der alten Apparatur[1, 16] der Dampf im Kühler kondensiert wurde, wird er in unserem Falle durch den Absorber *A* geleitet, reißt bei *D* die Absorptionsflüssigkeit mit und gelangt schließlich nach Passieren derselben durch das Dampfableitungsrohr unkondensiert nach außen. Der Absorber *A* wird mittels Normalschliff und guter Stahlfedern am Dampfableitungsrohr befestigt. Die Durchleitgeschwindigkeit hat dank dieses Absorptionssystems praktisch keinen Einfluß auf die quantitative Absorption. Jedoch wird man die Wasserdampfentwicklung so regeln, daß das Sicherheitsventil *V* während der Destillation nicht in Tätigkeit gelangt.

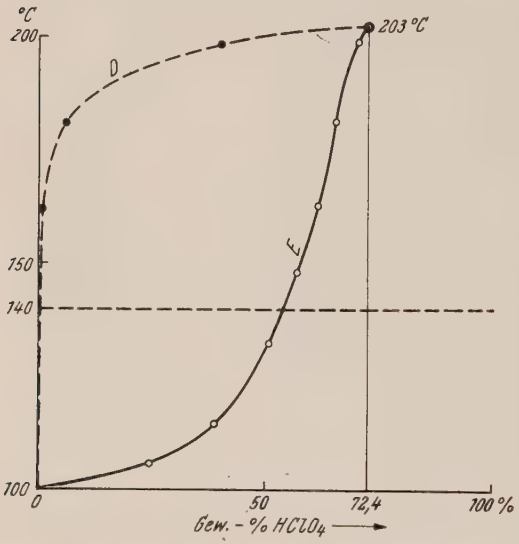


Abb. 4. Siedediagramm des Systems Wasser-Perchlorsäure[17])

Der Rückflußkühler *RK* ist durch ein Kugelrohr mit der Rückseite der Apparatur verbunden. Das Kugelrohr soll das Aufsteigen der Badflüssigkeit verhindern.

Das Absorptionsgefäß *A* wird zur besseren Absorption mit Aluminiumchloridlösung ($p_H = 3$) unter Zusatz von Natriumnitrat beschickt.

Nach vollendeter Destillation wird die Absorberflüssigkeit in einen 100-ml-Meßkolben gespült. Das Absorberrohr *Sp* (Abb. 2) wird dadurch gereinigt und ausgespült, daß man bei geschlossenem Absorptionssystem zunächst durch das Dampfableitungsrohr 0,001-n Salzsäure so einspritzt, daß der gesamte obere Teil des Dampfableitungsrohres innen von der 0,001-n Salzsäure abgespült wird. Hernach wird durch das Röhrchen *L* mittels eines Gummigebläses Luft eingeblasen. Dieser Vorgang muß mindestens noch zweimal wiederholt werden.

Bei Fluormengen über 30 μg wird der Meßkolben mit 0,001-n Salzsäure aufgefüllt und vor der Farblackbildung ein aliquoter Teil auf das Zehnfache verdünnt. Bei weniger als 30 μg Fluorid-Ion im Absorber wird die Farblackbildung ohne vorher zu verdünnen vorgenommen. Für beide Fälle gilt eine Eichkurve, da die Zusätze an Salzen und Farbstofflösung völlig gleiche Bedingungen ergeben.

Die Eichkurve wurde unter Zuhilfenahme reiner Natriumfluoridlösungen genau bekannten Titers[1, 5] aufgestellt. Besonderes Augenmerk muß der Reinigung der Meßkolben zugewandt werden, da bei den kleinen,

zur Messung gelangenden Aluminiummengen und der hohen Farbtiefe die Lösungen sehr störempfindlich sind. Zu beachten ist ferner die Vermeidung

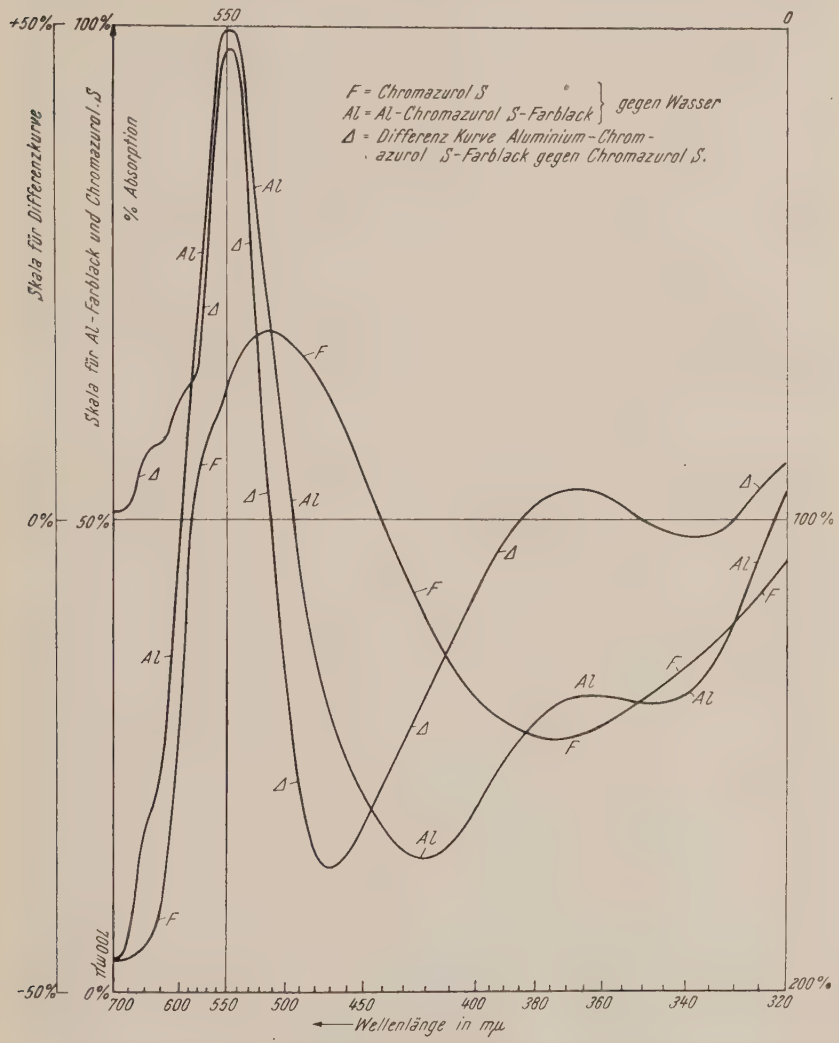


Abb. 5. Absorptionsspektren des Chromazurol S und des Aluminium-Chromazurol S-Farblackes in 20% alkoholischer Lösung

alkalischer Lösungen (Natriumfluoridlösungen dürfen p_H 9 nicht überschreiten), da, wie *W. Oelschläger*[18] zeigen konnte, gerade solche Lösungen nennenswerte Mengen an Aluminium aus dem Glas herauszulösen vermögen.

Die Farblacklösungen werden mit einem Beckman-Spektralphotometer, Modell B, unter Verwendung von 1-cm-Zellen bei der Wellenlänge 550 mμ gemessen. Wir bemühten uns, stets bei gleicher und möglichst kleiner Spaltbreite zu messen, um bei dem steilen Extinktionsmaximum (vgl. Abb. 5) gute Reproduzierbarkeit zu erlangen. Dies erreichten wir dadurch, daß wir nicht nur alle Farblacklösungen gegen Farbstoff gemessen haben, sondern auch den Nullpunkt der Extinktion auf die vorletzte Empfindlichkeitsstufe (Sensitivity 3) verlegten. Das reichte aus, um sämtliche Extinktionswerte genau genug messen zu können. Die sich dabei ergebenden Spaltbreiten von etwa 0,075 mm garantierten so Halbwertsbreiten von nur 1 bis 2 mμ.

Von den von *F. W. Chapman*[3] genannten Elementen sind nur Bor, Arsen und Germanium auf ihre störende Wirkung zu prüfen. Es konnte gezeigt werden, daß Arsen und Bor selbst bei großem Überschuß bis zum Tausendfachen der Menge an Fluor-Ion nur Fehlwerte von 10 bis 20% des gesamten Fluorgehaltes bedingen. Doch wird Arsen sofort unschädlich, wenn es vorher oxydiert wird[19]; ebenso werden Proben mit großen Mengen Mangan bzw. Chrom keine Fehlwerte bedingen können, wenn sie vor der Destillation oxydiert wurden (vgl. *H. Silbernagel*[19]). Germanium stört nur sehr wenig, Selen und Tellur stören praktisch überhaupt nicht. Interessant ist, daß bei Anwesenheit von Arsen, Germanium und Bor die Extinktionswerte mit der Zeit abnehmen, d. h. der Aluminiumwert abnimmt, was einer Vergrößerung des Fluorwertes gleichkommt. Dies könnte man durch eine langsamere Gleichgewichtseinstellung zufolge vorhandener Arsen- bzw. Bor- oder Germaniumfluoride erklären. Ein Vorteil dieser Absorptionsmethode mit sauren Aluminiumchloridlösungen dürfte in der Unempfindlichkeit der Fluorbestimmung gegenüber Carbonaten zu suchen sein. Die für die Thoriumtitration[5] so störend wirkende Kohlensäure hat hier keinen Einfluß, da sie vom Absorber nicht zurückgehalten wird. Die übrigen sonst noch störenden Faktoren, wie Chloride, Sulfide und größere Mengen kolloidaler Kieselsäure[1], werden ebenfalls bei dieser Art der Destillation leicht unschädlich gemacht. So kann man bekanntlich durch Zufügen von Silbersulfat die Chloride und den Schwefelwasserstoff durch Einfügen einer Silberspirale (in Abb. 3 durch *Ag* gekennzeichnet) auch in dieser Apparatur wirksam zurückhalten[1]. Größere Mengen kolloidaler Kieselsäure werden durch Komplexumbildung, d. h. durch Zufügen von Zirkoniumoxychlorid, in ihrer Störwirkung erfolgreich bekämpft.

b) Durchführung

1. Herstellung der Lösungen

Zur Bereitung der 0,1-n *Natriumfluoridstammlösung* wurden von dem Merck'schen Natriumfluorid p. a., das bei 105° C 3 Stunden getrocknet

worden war[5], 8,400 g eingewogen, in redestilliertem Wasser gelöst und auf 2 Liter verdünnt. Diese Lösung wurde zur Vermeidung von Fluorverlusten mit 1 Tropfen 2-n Natronlauge gegen Phenolphthalein schwach alkalisiert. Durch fortschreitende Verdünnung von jeweils 200 ml auf 2 Liter bereiteten wir unter Zusatz von jeweils 1 Tropfen 2-n Natron lauge eine 0,01-n, 0,001-n und 0,0001-*n* Natriumfluoridlösung.

Etwa 10 g analysenreines, kristallisiertes *Aluminiumchlorid* lösten wir in 0,001-n Salzsäure zu 100 ml. Nachdem der Titer dieser Lösung durch Bestimmung als Aluminiumoxinat genauest ermittelt worden war, stellten wir durch Verdünnung Aluminiumchloridlösungen von 450 μg bzw. 45 μg Aluminium je ml her.

Die 53,6%ige *Perchlorsäure* erhielten wir, wie schon oben mitgeteilt, durch Vermischen von 2 Teilen Perchlorsäure p. a. (Merck), $d = 1{,}67$ (etwa 70%ig), mit 1 Teil Wasser.

Eine 20%ige *Natriumnitratlösung* vom p_H 3 wurde durch Auflösen von 200 g Natriumnitrat p. a. (Merck) zu 1 Liter mit 0,001-n Salzsäure erhalten.

Die Bereitung der *Farbstofflösung* nahmen wir auf folgende Weise vor: In 1,7 Liter Wasser lösten wir der Reihe nach 67,0 g analysenreines Ammoniumchlorid (Merck), 15 ml Eisessig und 6,25 g Gummi arabicum, das vorher durch Erwärmen auf etwa 70° C in 100 ml Wasser vollständig gelöst und filtriert wurde. Dann wurden 0,700 g Chromazurol S in 50 ml 0,1-n Salzsäure gelöst, eingetragen und mit Ammoniak der p_H-Wert von 4,25 eingestellt. Nach dem Filtrieren der Lösung durch eine Glasfritte fügten wir zur Verhinderung von Schimmelbildung schließlich einen Thymolkristall zu.

Die notwendige *Pufferlösung* bereiteten wir wie *MacNulty*[15] aus 110 g Ammoniumchlorid, 130 ml Eisessig und 30 ml konz. Ammoniak, durch genaues Einstellen des p_H-Wertes von 4,25 mit Essigsäure bzw. verdünntem Ammoniak und Auffüllen mit Wasser auf 1 Liter.

2. Aufstellung der Eichkurve

In je einen 100-ml-Meßkolben wurde 1 ml Aluminiumstandardlösung (450 μg) und 10 ml Natriumnitratlösung mit variablen Mengen Fluoridlösung versetzt (siehe Tabelle 3*) und mit 0,001-n Salzsäure zur Marke aufgefüllt. Da sich eine Erwärmung zur besseren Komplexbildung als überflüssig erwies, pipettierten wir sofort nach dem Durchmischen aus jedem Kolben 5 ml in einen 50-ml-Meßkolben und gaben der Reihe nach 4,5 ml Natriumnitratlösung, 5 ml Chromazurol S-Lösung, 1 ml Pufferlösung, 10 ml reinen Alkohol und bis zur Marke 0,001-n Salzsäure zu.

* Die Tabelle 3 bezieht sich auf die bereits 10fach verdünnten Al- und Fluoridmengen wie sie zur Messung gelangen.

Nach 3- bis 4stündigem Stehen wurde gegen einen Leerwert (enthaltend 5 ml Natriumnitratlösung, 5 ml Chromazurol S-Lösung, 1 ml Pufferlösung und 10 ml Alkohol mit 0,001-n Salzsäure auf 50 ml aufgefüllt) die Extinktion am Beckman-Spektralphotometer, Modell B, bei 550 mμ und Empfindlichkeitsstufe 3 (Spaltbreite etwa 0,075 mm) unter Verwendung verschließbarer 1-cm-Zellen gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 sowie Abb. 6 wiedergegeben.

Tabelle 3. Aufstellung der Eichkurve für die Bestimmung des Fluor-Ions

100 ml Probelösung enthalten:						Extinktion
Al	F	Chromazurol S-Lösung*	Puffer*	$NaNO_3$*	Alkohol	
in μg		ml	ml	ml	ml	
45	0,0	10	2	10	20	0,908
45	1,9	10	2	10	20	0,881
45	3,8	10	2	10	20	0,848
45	5,7	10	2	10	20	0,819
45	7,6	10	2	10	20	0,782
45	11,4	10	2	10	20	0,732
45	15,2	10	2	10	20	0,657
45	19,0	10	2	10	20	0,603
45	26,6	10	2	10	20	0,503
45	38,0	10	2	10	20	0,348
45	49,4	10	2	10	20	0,222
45	57,0	10	2	10	20	0,168

* Vgl. hierzu die Angaben im Abschnitt „Herstellung der Lösungen".

3. Arbeitsvorschrift

In das Absorptionsgefäß wird je nach der zu erwartenden Fluoridmenge eine Lösung von 45 μg Aluminium (bis zu 30 μg Fluorid) oder 450 μg Aluminium (über 30 μg Fluorid) in 1 ml 0,001-n Salzsäure sowie 10 ml 20%ige Natriumnitratlösung eingetragen. Während im Dampfentwicklungskolben bereits Wasserdampf erzeugt wird und bei geschlossenen Hähnen durch das Sicherheitsventil entweicht, wird die Probe durch einen langstieligen Trichter mit 53,6%iger Perchlorsäure unmittelbar in den Destillationsraum gespült, wenn notwendig (Chloride, Silikate, Sulfide), eine Spatelspitze Silbersulfat und etwas Zirkoniumoxychlorid zugesetzt und die Silberspirale eingeführt*. Nunmehr wird das durch Stahlfedern mit Dampfableitungsrohr und Absorptionsspirale verbundene Absorptionsgefäß in die Apparatur eingesetzt und ebenfalls mit Stahlfedern befestigt.

* Eine Zugabe von Quarz oder Ferrosilicium hat sich als nicht notwendig erwiesen.

Die Heizbadflüssigkeit wird rasch angeheizt und durch Öffnen des entsprechenden Hahnes die Wasserdampfzufuhr freigegeben. Die Destillationszeit muß, abhängig von der erwarteten Fluormenge und der Aufschließbarkeit des Probematerials, mit 15 Min. bis zu einer Stunde bemessen werden.

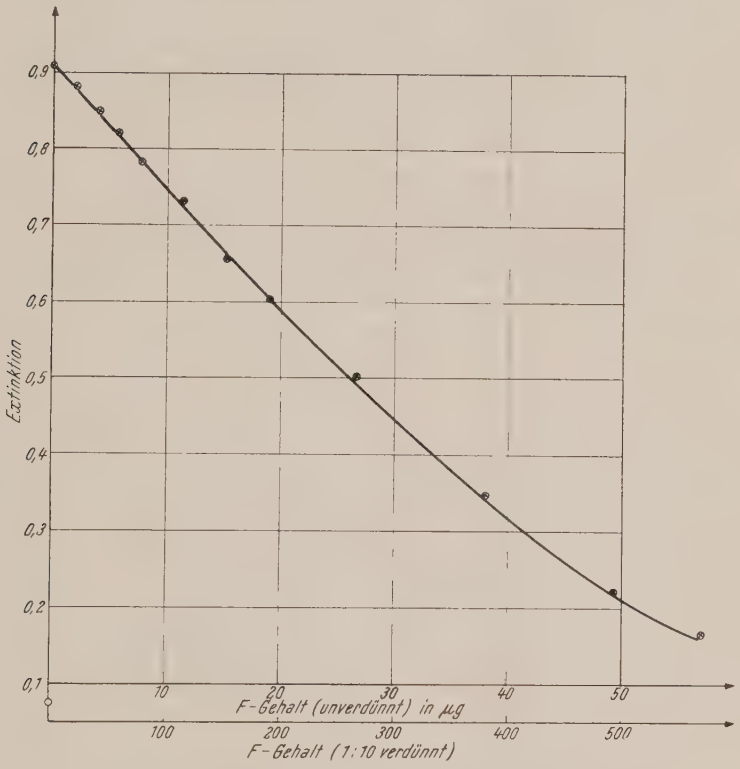


Abb. 6. Eichkurve für die Bestimmung des Fluorid-Ions

Nach beendeter Destillation entfernt man das Absorptionsgefäß aus der Apparatur, die bei Reihenbestimmungen nicht auskühlen muß, sondern am besten unter Benützung eines zweiten Absorptionsgefäßes dauernd in Betrieb gehalten wird.

Der Inhalt des Absorptionsgefäßes wird in einen 100-ml-Meßkolben übergeführt und durch das Dampfableitungsrohr 0,001-n Salzsäure eingespritzt, so daß die ganze Wand abgespült wird. Indem man mittels eines Gummigebläses Luft durch das Absorptionsröhrchen pumpt, wird die Spirale gewaschen und nachher die Waschflüssigkeit ebenfalls in den 100-ml-Meßkolben gespült. Der Waschvorgang wird mindestens noch

zweimal wiederholt, wobei darauf geachtet werden muß, daß bei kleinen Fluoridmengen (unter 30 μg) die gesamte Flüssigkeitsmenge (Absorber und Waschflüssigkeit) 65 ml nicht übersteigen darf.

Bei Vorliegen von Fluoridmengen unter 30 μg werden nun 10 ml Chromazurol S-Lösung, 2 ml Pufferlösung (p_H 4,25) und 20 ml Alkohol zugesetzt und mit 0,001-n Salzsäure auf 100 ml aufgefüllt. Bei Fluoridmengen über 30 μg wird der 100-ml-Kolben mit 0,001-n Salzsäure aufgefüllt und nach dem Durchmischen 5 ml in einen 50-ml-Meßkolben einpipettiert. Man fügt noch 4,5 ml Natriumnitratlösung (20%ig), 5 ml Chromazurol S-Lösung, 1 ml Pufferlösung und 10 ml Alkohol zu und füllt mit 0,001-n Salzsäure zur Marke auf.

Nach mindestens 3 und höchstens 30 Stunden wird die Extinktion der Probelösung unter den gleichen Bedingungen, die beim Aufstellen der Eichkurve vorlagen, gegen eine Farbstofflösung gemessen, die in 50 ml 5 ml Natriumnitratlösung, 5 ml Chromazurol S-Lösung, 1 ml Pufferlösung und 10 ml Alkohol enthält und mit 0,001-n Salzsäure zur Marke aufgefüllt wurde.

Der Gehalt an Fluorid-Ionen wird aus der Eichkurve (Abb. 6) entnommen.

Testbestimmungen, die an reinen Fluoridlösungen und an reinstem Flußspat (mit festem Ferrosilicium verdünnt) mit und ohne Begleit-Ionen nach dieser Arbeitsvorschrift ausgeführt wurden, sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4. Beleganalysen

μg Fluorid		neben	μg Fluorid		neben mg
gegeben	gefunden		gegeben	gefunden	
1,9	2,5	—	190	187	—
3,8	4,0	—	190	185	—
3,8	4,0	—	190	185	—
11,4	11,2	—	190	181	100 As_2O_3
19	18	—	190	185	100 As_2O_3
121	120	Ca^{2+}	190	177	100 As_2O_3
125	123	Ca^{2+}	190	166	100 H_3BO_3
190	193	—	190	183	100 GeO_2
190	186	—	190	195	100 SeO_2
			190	189	100 TeO_2

An dieser Stelle sei uns auch erlaubt, für die tatkräftige Unterstützung, die wir durch die Bleiberger Bergwerks-Union erfahren haben, und insbesondere Herrn Gen.-Dir. Dr. *R. Uchann* für seine rege Anteilnahme an diesen Arbeiten unseren besten Dank auszusprechen.

Zusammenfassung

Vorliegende Fluorbestimmung versucht durch Beschreitung eines neuen Weges eine raschere und trotzdem exakte Erfassung des Fluorid-Ions mit annehmbarer Fehlerbreite von nur wenigen Prozenten auch bei kleineren Fluormengen zu erreichen. Die Destillationsmethode wurde so mit einer Absorptionsmethode kombiniert, daß sich das Eindampfen der Destillate erübrigt, und durch die Konstruktion eines neuen Intensivabsorbers, der von der Durchleitgeschwindigkeit unabhängig ist, ein neues Arbeitsprinzip von allgemeiner Bedeutung gefunden.

Summary

The method of determining fluorine described here is an attempt to arrive at a more rapid procedure possessing nonetheless an acceptable error range of only a few per cent even with slight amounts of fluorine. The distillation method was combined with an absorption method in such fashion that evaporation of the distillate was eliminated. Moreover, a new operating principle was discovered by the design of a new intensive absorption vessel in which there is no dependence on the speed of passage.

Résumé

Essai de détermination du fluor par une voie nouvelle permettant de doser l'ion fluor de façon rapide et cependant exacte avec les limites d'erreur atteignant vraisemblablement quelques unités pour cent même pour de faibles quantités. La méthode de distillation, combinée avec une méthode d'absorption de telle façon que la concentration du distillat ne soit plus nécessaire, et la construction d'un nouvel absorbeur de grande efficacité fonctionnant quelle que soit la vitesse de passage, ont permis d'établir un nouveau principe opératoire de portée générale.

Literatur

[1] *H. Ballczo* und *O. Kaufmann*, Mikrochem. **38**, 237 (1951).

[2] *H. H. Willard* und *O. B. Winter*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **5**, 7 (1933).

[3] *F. W. Chapman* jr., *G. G. Marvin* und *S. Y. Tyree* jr., Analyt. Chemistry **21**, 700 (1949).

[4] *W. M. Latimer*, Oxydation Potentials, 2nd Ed., New York: 1952; *G. Charlot*, Qualitative Inorganic Analysis, London/New York: 1954.

[5] *A. Lanik*, Dissertation, Wien 1956.

[6] *H. Flaschka* und *H. Abdine*, Z. analyt. Chem. **152**, 77 (1956).

[7] *K. L. Cheng* und *R. H. Bray*, Analyt. Chemistry **27**, 782 (1955).

[8] *H. Schiffner*, Dissertation, Wien 1955.

[9] *R. Přibil*, *Z. Koudela* und *B. Matyska*, Coll. Czechoslov. Chemic. Commun. **16**, 80 (1951); *R. Patzak* und *G. Doppler*, Z. analyt. Chem. **156**, 248 (1957).

[10] *L. Erdey* und *G. Rády*, Z. analyt. Chem. **149**, 250 (1956); *H. Flaschka*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 361; *P. Wehber*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 812.

[11] *L. Kühlberg*, Mikrochem. **20,** 153 (1936).
[12] *G. Schwarzenbach* und *H. Gysling*, Helv. Chim. Acta **32**, 1314 (1949); vgl. auch *P. Wehber*, Z. analyt. Chem. **149**, 419 (1956).
[13] *P. Wehber*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 927; *W. Johannsen, E. Bobowski* und *P. Wehber*, Metall **10**, 211 (1956).
[14] *E. Wänninen* und *A. Ringbom*, Analyt. Chim. Acta **12**, 308 (1955).
[15] *B. J. MacNulty* und *L. D. Woollard*, Analyt. Chim. Acta **14**, 452 (1956).
[16] *W. B. Huckabay*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **19**, 154 (1947).
[17] *H. J. van Wyk*, Z. anorg. Chem. **48**, 33 (1906).
[18] *W. Oelschläger*, Z. analyt. Chem. **154**, 329 (1957).
[19] *H. Silbernagel*, Mitteilungen österr. Ges. Holzforsch. **8**, 1 (1956).

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

Das spektroskopische Verhalten von Kupferlegierungen im fremdgezündeten Abreißbogen*

Von

J. Derkosch und H. Neuninger

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 11. Juli 1957)

Die Verwendung der elektrischen Bogenentladung bei verhältnismäßig niederen Betriebsspannungen (wenigen hundert Volt) für quantitative Spektralanalysen beschränkte sich bisher im wesentlichen auf die Bestimmung von Spuren mit dem Gleichstromdauerbogen. Der fremdgezündete Abreißbogen wurde häufig für die qualitative Analyse von Legierungen verwendet; über seine Anwendbarkeit für die quantitative Analyse ist jedoch nur wenig bekannt[26]. So beschrieb *G. Balz*[1] Ergebnisse der quantitativen Analyse von Zink- und Aluminiumlegierungen; *H. Moritz*[2] erwähnt, daß Kupfer und Kupferlegierungen in seinem Laboratorium „uneingeschränkte Domäne des Abreißbogens" seien und gibt eine kurze Arbeitsvorschrift für die Messinganalyse. *F. de Boer*[3] und *A. L. Ostashevskaja*[4] wenden den Abreißbogen zur Bestimmung von Silber in Kupfer an. *J. Magaziner* und *N. J. Sventitskii*[5] untersuchten die Eignung dieser Entladung zur Bestimmung von Zink in Messing.

Aus der spärlichen Literatur ist bereits ersichtlich, daß die Zahl der Veröffentlichungen bei weitem nicht der großen Bedeutung der Kupferlegierungen einerseits und des fremdgezündeten Abreißbogens anderseits entspricht. Dies ist um so erstaunlicher, als die Bogengeräte seit der ersten Veröffentlichung von *K. Pfeilsticker*[6] vor allem durch *A. Bardocz*[7] und *H. Bückert*[8] bedeutsam verbessert wurden.

Vorteile sollten dem Abreißbogen beim Arbeiten mit Spektrographen großer Dispersion und entsprechend geringer Lichtstärke zukommen. Die Funkenentladung ist häufig zu lichtschwach, um bei solchen Spektrographen eine meßbare Lichtspur auf der Platte zu erzeugen. Der Dauerbogen mit seiner hohen Empfindlichkeit und Lichtstärke kommt aber für die Analyse metallischer Probekörper besonders auf Spurenelemente nur ausnahmsweise in Frage, da die lokale Erhitzung sehr groß ist und dadurch beachtliche Konzentrationsverschiebungen und damit Fehler auftreten können.

Angeregt durch verschiedene Probleme, die bei der Analyse urzeitlicher Bronzen usw.[9] auftraten, erschien es lohnenswert, vergleichende Unter-

* Herrn Prof. Dr. *F. Wessely* zum 60. Geburtstag gewidmet.

suchungen über das Verhalten von Kupferlegierungen im Abreißbogen durchzuführen. Bei den genannten Analysen kommt nur eine weitestgehend zerstörungsfreie Analysenmethode in Frage, wobei trotzdem eine möglichst hohe Nachweisempfindlichkeit angestrebt wird. Durch die Variation bestimmter Bedingungen sollte die Eignung dieser Anregung für die quantitative Analyse überprüft werden.

1. Methodik

Die Untersuchung wurde mit einem Abreißbogengerät nach *K. Pfeilsticker*[6] durchgeführt. Das Prinzip dieses Gerätes beruht auf der periodischen Zündung eines Lichtbogens durch einen hochfrequenten Hochspannungsstoß, der dem Bogenstrom überlagert wird; die Löschung erfolgt durch den Nulldurchgang beim Spannungsverlauf des Wechselstromes.

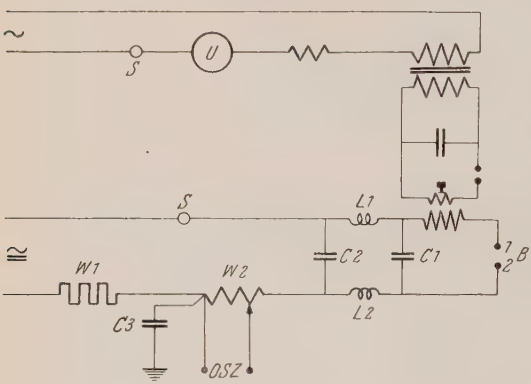


Abb. 1. Prinzipschaltung des verwendeten Bogenabreißgerätes

Die an sich wohlbekannte Prinzipschaltung des Gerätes ist des besseren Verständnisses halber in der Abb. 1 wiedergegeben. Der obere Teil stellt einen Funkenerzeuger nach *Feussner* dar, der die zur Erregung des hochfrequenten Zündstromes erforderliche Hochspannung liefert. Diese liegt an der Primärwicklung eines Teslatransformators *T* und liefert in der Sekundärwicklung einen hochgespannten Hochfrequenzstrom, der über den Kondensator *C 1* und die Analysenbogenstrecke *B* geht. Das System der Drosselspulen und Kondensatoren *L 1—L 2—C 1—C 2* riegelt das Netz gegen die Hochfrequenz ab. Im Primärkreis des Funkenerzeugers liegt ein mechanischer Unterbrecher *U*, der es gestattet, die Hochspannung in bestimmtem Rhythmus ein- und auszuschalten und damit die Hochfrequenzentladung zu steuern. Bei Verwendung von Gleichstrom muß der Unterbrecher *U* auch den Bogenstrom schalten, da der einmal gezündete Gleichstrombogen beim Ausschalten der Hochfrequenz sonst weiterbrennen würde.

Bisher wurden zum Antrieb des erwähnten Unterbrechers Wechselstrommotoren verwendet; die Unterbrechung wurde durch ein Kreissegment variabler Größe gesteuert, als kleinstes Verhältnis von Pause zu Brennzeit war 3 : 1 vorgesehen[10]. Die Drehzahlregelung wurde dabei mittels eines Potentiometers durchgeführt. Bei dieser Art der Drehzahlregelung sinkt das Drehmoment mit der sinkenden Spannung stark ab und damit

wird die Drehzahl stark von äußeren Bedingungen (z. B. von der Temperatur des Getriebefettes) abhängig. Wir haben daher den Wechselstrommotor durch einen Gleichstrommotor ersetzt, der aus dem Wechselstromnetz über einen Trockengleichrichter gespeist wird. Die Spannung des Feldes wird konstant auf 220 V gehalten und nur die Ankerspannung über ein Potentiometer geregelt. Die dadurch bewirkte Drehzahlregelung hat den Vorteil, daß der Motor auch bei niedriger Drehzahl ein genügendes Drehmoment besitzt. Zur Steuerung der Unterbrechung dient, wie Abb. 2 zeigt, eine über eine Untersetzung angetriebene Walze *W*, die eine etwa 2 mm tiefe Nut *N* besitzt, die sich von einem Ende der Walze bis zum anderen stetig verbreitert. In diese Nut greift ein Hebelarm *H* ein, der durch seine Bewegung den eigentlichen Unterbrecher schaltet. Durch die Verschiebung dieses Hebelarmes in der Längsrichtung der Walze kann das Verhältnis von Brennzeit zu Pause in Bereichen von 20 : 1 bis 1 : 20 kontinuierlich verändert werden und damit der Brennrhythmus des Bogens weitgehend der Wärmeleitfähigkeit und dem Schmelzpunkt der zu untersuchenden Probe angepaßt werden.

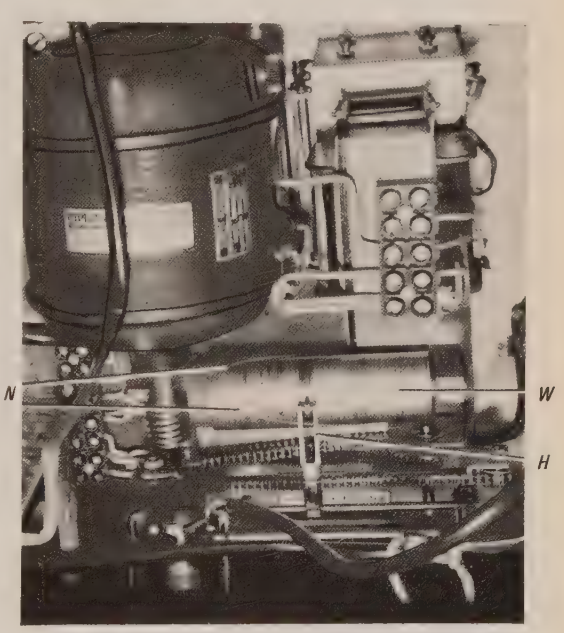


Abb. 2. Unterbrecher am Pfeilsticker-Gerät

Als günstigster Brennrhythmus für die Analyse von Kupferlegierungen erwies sich bei Vorversuchen ein Verhältnis von Brennzeit zu Pause von 1 : 1 bei vier Zündungen pro Sekunde. Hier wird die selektive Destillation teilweise unterdrückt; die Entladung ist genügend lichtstark, um ein gut photometrierbares Spektrum zu erhalten. Dieser Brennrhythmus wurde bei allen nachfolgend beschriebenen Versuchen konstant gehalten. Als Elektroden dienten Messing- und Bronzestäbchen verschiedenen Durchmessers; als Gegenelektroden wurden Reinstkupferstäbchen und Kohlen RW-III von Ringsdorff verwendet.

Die Elektrodenhalter waren wassergekühlt, um eine zu starke Erhitzung der Elektroden zu vermeiden. Die Aufnahmen erfolgten mit einem Hilger

Automatic Large Quartz and Glass Spectrograph im Bereich von 3500 bis 2450 Å bei einer Spaltbreite von 15 μ. Als Aufnahmematerial dienten Ilford Thin Film Half Tone Plates, die Entwicklung wurde in einem Metol-Hydrochinon-Entwickler üblicher Zusammensetzung bei 20° C durchgeführt, die Entwicklungsdauer betrug 4 Minuten. Die Auswertung erfolgte mit dem Mikrophotometer von Hilger unter Verwendung der Schwärzungstransformation nach *W. Seidel*[11], nachdem sich durch einen Versuch die volle Gültigkeit dieser Transformation für diesen Plattentyp bestätigt hatte.

Um die Intensitätsveränderungen der einzelnen Linien und damit den Abbrand der verschiedenen Elemente zu überprüfen, wurden Fahrspektrogramme aufgenommen. Diese bestanden aus zehn unmittelbar hintereinander aufgenommenen Spektren von je 1 Minute Belichtungszeit; der Bogen brennt die gesamten 10 Minuten unter konstanten Bedingungen, der Intensitätsverlauf des emittierten Spektrums wird in zehn Teilstufen zerlegt. Der Schwärzungsverlauf der einzelnen Linien wurde nach dem Photometrieren graphisch festgehalten und durch Vergleich die jeweils am besten zusammenpassenden Paare von Analysenlinie und Bezugslinie ermittelt. Durch den Verlauf der so festgelegten Intensitätsverhältnisse wurden Hinweise auf fraktionierte Verdampfung und Reaktionen einzelner Elemente mit dem Entladungsgas erhalten. Als Entladungsgase wurden Luft, Kohlendioxyd, Stickstoff, Sauerstoff und Argon verwendet. Bei Verwendung anderer Entladungsgase als Luft wurde der Bogen in einer Schutzgasküvette nach *A. Schöntag*[12] brennen gelassen.

Die Zündschwierigkeiten bei Kupferelektroden wurden ebenfalls einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Die Einschaltung des für diese Beobachtungen wichtigen Kathodenstrahloszillographen (Du Mont Type 274-A) zeigt Abb. 1. Dabei wurde der Regelwiderstand *W 2* (3,7 Ohm) vor den Drosseln in den Bogenstromkreis geschaltet; vorher wurde noch eine Erdung über den Kondensator *C 3* (0,25 μF) angebracht. Widerstandseingang und -abgriff wurden mit dem „Vertical Input" des Oszillographen verbunden und die Teilspannung ohne Verstärkung direkt an die Ablenkplatten geschaltet.

2. Zündschwierigkeiten und ihre Beseitigung

Bei Elektroden aus Metallen mit hoher Elektronenaustrittsarbeit wie Eisen, Kupfer, Platin, Silber und Wolfram oder stark oxydiertem Aluminium treten sowohl im Funken als auch im Lichtbogen häufig Zündschwierigkeiten auf. Sie äußern sich darin, daß die Entladung, meist einige Sekunden nach dem Einschalten, unregelmäßig kurzzeitig ausfällt (Beginn des „Stotterns"); nach 30 bis 60 Sekunden bleibt die Entladung häufig völlig aus. Diese Unregelmäßigkeiten haben starke Schwankungen in der Anregung der Spektren zur Folge und machen eine quantitative Analyse unmöglich.

Zur Vermeidung dieser Störungen schlug *G. Balz*[1,13] die Ionisierung der Entladungsstrecke mit dem UV-Licht einer Quecksilberlampe sowie die „Lockspitze" vor. Von *H. Kaiser*[14] wurde der „Querwiderstand" (hochohmiger Überbrückungswiderstand parallel zur Analysenstrecke) eingeführt. Zuletzt wurde von *G. Balz*[15] das „Lock-Kabel" vorgeschlagen; dieses ist ein Stück übliches isoliertes Hochspannungskabel, das, *ohne in leitender* Verbindung mit den Elektroden zu sein, diese verbindet. Wird das Lock-Kabel nach *K. Pfeilsticker*[16] beidseitig verwendet, um einen bevorzugt einseitigen Abbrand der Elektroden zu verhindern, so übertrifft dieses an Wirksamkeit alle früher erwähnten Hilfsmittel.

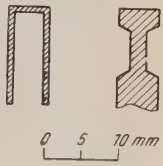


Abb. 3. Hinterdrehte Elektroden

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche ergaben, daß die Zündschwierigkeiten von der Art des verwendeten Bogenstromes unabhängig sind; sie treten sowohl bei Gleichstrom als auch bei Wechselstrom auf.

Da zwischen Kohleelektroden keine Zündschwierigkeiten auftreten, dürfte die von *H. Gantzkow*[17] vertretene Meinung, daß die Unruheerscheinungen im 50-Hz-Lichtbogen durch unerwünschte Schwingungen im Bogenstromkreis infolge ungünstiger Dimensionierung der Bauelemente im Bogenstromkreis verursacht seien, nicht ganz zutreffend sein; sie müßten dann bei allen Elektrodenmaterialien auftreten. Die Ursache muß vielmehr im Elektrodenmaterial selbst bzw. in den sich an der Elektrodenoberfläche abspielenden Reaktionen mit dem Entladungsgas liegen

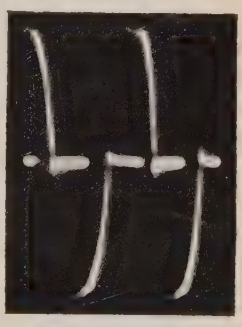


Abb. 4. Oszillogramme von Kupferbogen

Die Erniedrigung der Bogen-Kurzschluß-Stromstärke von 11 A auf 5 A verstärkt die Tendenz des Bogens zu stottern; bei niederen Spannungen (110 V) ist das Stottern stärker als bei höheren (340 V). Je größer das Verhältnis von Brennzeit zu Pause ist, desto gleichmäßiger brennt der Bogen; bei geringem Elektrodenabstand (1 bis 2 mm) ist der Bogenbrand gleichfalls besser als bei größerem (5 bis 6 mm).

Diese Beobachtungen deuteten auf die Mitwirkung thermischer Effekte zur Herabsetzung der Elektronenaustrittsarbeit. Bei Versuchen mit Elektroden, die dünn hinterdreht oder ausgebohrt waren (schlechte Wärmeleitung von der Brennfläche weg, dadurch Entstehen eines Wärmestaues; vgl. Abb. 3), zeigte sich eine merkliche Verminderung der Zündschwierigkeiten; eine vollkommen gleichmäßige Zündung konnte aber mit dieser Anordnung noch nicht erhalten werden.

Bei der oszillographischen Beobachtung eines Kohlebogens oder eines mit Lock-Kabel stabilisierten Kupferbogens zeigte sich das in

Abb. 4 wiedergegebene Bild. Man sieht, daß die Zündung gleichmäßig genau im Maximum jeder Wechselstromhalbwelle erfolgt. Die maximale Brennspannung des Bogens ist praktisch konstant. Wird jedoch ein Kupferbogen ohne Verwendung von „Zündhilfsmitteln" oszillographisch beobachtet, so sieht man, daß bei Beginn der unregelmäßigen Zündungen (Stottern des Bogens) einzelne Halbwellenimpulse des Wechselstromes ausfallen. Es erfolgt eine teilweise Gleichrichtung des Wechselstromes; die ausfallenden Teile der Sinuskurve liegen stets auf derselben Seite der horizontalen Nullspannungslinie. Am stärksten wird diese Erscheinung, wenn der Bogen (zwischen Kupferelektroden!) in einem Vakuumgefäß nach *K. Pfeilsticker*[18] brennt. Hier fallen bei Drucken von 5 bis 10 Torr etwa 20 bis 40 Sekunden nach dem Einschalten des Bogens sämtliche Halbwellen, die unterhalb der Nullspannungslinie liegen, aus; es kommt zu praktisch vollständiger Gleichrichtung des Wechselstromes (Abb. 5). Allerdings tritt unter diesen Bedingungen keine eigentliche Bogenentladung wie in Luft auf, sondern es bildet sich eine lichtschwache Glimmentladung aus.

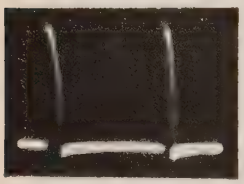


Abb. 5. Oszillogramme von Kupferbogen

H. Gantzkow[17] beobachtete ähnliche Effekte; er betont aber, daß die Halbwellenimpulse vollkommen willkürlich ausfallen und daß diese Störungen nur bei Stromstärken kleiner als 4 A auftreten. Bei den hier geschilderten Versuchen wurden diese Effekte dagegen bei Kurzschlußstromstärken von 11 A beobachtet.

Wahrscheinlich bildet sich bereits beim ersten Bogenübergang an den Elektroden eine Halbleiterschicht, die dem Strom in der einen Richtung größeren Widerstand entgegensetzt als in der Gegenrichtung. Wird durch die weiteren Bogenübergänge diese Schicht verstärkt, so läßt ihr wachsender Widerstand den Strom schließlich überhaupt nicht mehr passieren. Die Elektronenaustrittsarbeit, die nach *B. Gänger*[19] sehr vom Zustand der Metalloberfläche abhängt, wird durch diese Schicht stark vergrößert. Die Erhitzung der Elektroden ist aber im Abreißbogen bei den üblichen Elektrodenformen zu gering, um einen nennenswerten Beitrag zur Erniedrigung der Elektronenaustrittsarbeit leisten zu können. Bei starker Erwärmung der Elektroden (Dauerbogen oder hohe Stromdichten) kann jedoch die durch die Beschaffenheit der Metalloberfläche vergrößerte Elektronenaustrittsarbeit durch die höhere Temperatur der Elektrode teilweise wieder kompensiert werden.

Bei weiteren Versuchen wurde ein Plattenkondensator variabler Kapazität parallel zur Bogenstrecke eingeschaltet; seine Wirkung war gleich Null. Wurden aber die Platten in unmittelbaren Kontakt mit den Elektrodenhaltern gebracht, so konnten Schlagweiten bis zu 7 mm bei einwandfreier Zündung erhalten werden. Auch bei einem Abstand der

Kondensatorplatten von 2 bis 3 mm von den Elektrodenhaltern bleibt die zündungsfördernde Wirkung in gleichem Maße aufrecht; dabei geht eine schwache Funkenentladung (wahrscheinlich Hochfrequenz) zwischen Elektrodenhalter und Kondensatorplatte über. Bei größerer Entfernung zwischen Kondensator und Elektrodenhalter kann diese Entladung nicht mehr übergehen; auch die Bogenentladung kommt dann sofort zum Stillstand.

Zur Untersuchung dieses Effektes wurde versucht, durch Variation von Abstand, Fläche und Form der Kondensatorplatten den Einfluß dieser Größen zu bestimmen. Platten aus dünnem Aluminiumblech wurden so auf die Elektrodenhalter aufgeschoben, daß das sich in dieser Anordnung ausbildende Kondensatorfeld gleichsinnig zur Bogenachse stand. Variation von Abstand und Form der Platten hatten praktisch keinen Einfluß auf die Bogenschlagweiten. Bei stetiger Verkleinerung der Plattenfläche zeigte sich eine sehr geringe Erniedrigung der Schlagweiten, bis bei einer Fläche von 2 cm² ein jähes Absinken der Schlagweite auf die ohne Hilfsmittel erreichbaren Weiten (1,5 mm) erfolgte. Bei einer Fläche von 2 cm² ragten aber die Platten nicht mehr über die Elektrodenhalter hinaus. Wurde eine der beiden Platten entfernt und nur jene Platte belassen, die sich auf der in Abb. 1 mit *1* bezeichneten Elektrode befand, also auf jener, die in direkter leitender Verbindung mit dem Teslatransformator steht, so blieb die zündungsfördernde Wirkung aufrecht; wurde dagegen die Platte auf die mit *2* bezeichnete Elektrode aufgeschoben, konnte selbst bei kleinem Elektrodenabstand keine gleichmäßige Zündung erhalten werden. Eine Isolierung der Platte gegen den Elektrodenhalter durch Pertinax von 3,4 mm Stärke änderte nichts an der Wirkung. Die Abb. 6 zeigt die Abhängigkeit der Schlagweiten von der Plattenfläche, wenn sich die Platte auf der mit dem Teslatransformator verbundenen Elektrode befindet. Dieses Diagramm gilt sowohl bei leitender Verbindung mit den Elektroden als auch bei Isolierung durch Pertinax. Wird die Platte unter einem bestimmten Winkel (von der Horizontalen gesehen) zur Bogenstrecke bzw. von dieser weg gebogen, so ergibt sich die in Abb. 7 gezeigte Abhängigkeit. Wirksam zur Zündverbesserung sind nur jene Stellungen der Platte, bei denen sie ihre Fläche noch dem Bogen zukehrt, das heißt von + 60° bis — 30°. Bei stärkerer Rückwärtsbiegung ist sie unwirksam.

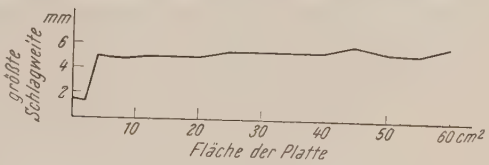


Abb. 6
Schlagweiten bei Flächenänderung des Zündbleches

Die Wirkung dieser Platten ist von der Stromart und der Polung (bei Gleichstrom) unabhängig. Wird nur eine Platte verwendet, so muß

sie in allen Fällen an jener Elektrode liegen, die direkt mit dem Teslatransformator verbunden ist.

Wird eine Pertinaxplatte von 20 × 50 mm auf einer Seite mit einem Aluminiumstreifen von 10 × 40 mm beklebt und diese so mit der isolierenden Seite an beiden Elektrodenhaltern befestigt, daß das Blech vom Bogen abgewendet ist, ergeben sich Schlagweiten von 6 bis 7 mm. Diese Anordnung zeigt große Ähnlichkeit mit dem Lock-Kabel von *G. Balz*[15]: in beiden Fällen überbrückt ein isolierter metallischer Leiter den Raum zwischen den Elektroden. Ferner haben wir auf eine Anregung von *K. Pfeilsticker* hin Zündversuche an einer Kupferbogenstrecke vorgenommen, die in ein genügend weites Glasrohr eingebracht war. Die Aluminiumblättchen bringen keine Erleichterung der Zündung mehr.

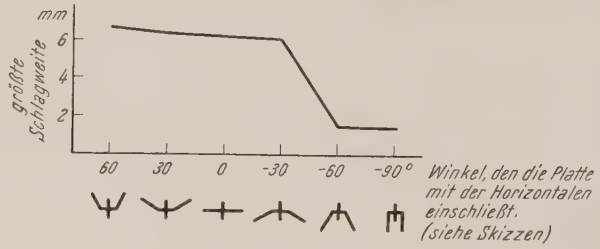


Abb. 7. Schlagweiten bei Winkeländerungen des Zündbleches

Diese Versuche bzw. deren Ergebnisse legen unseres Erachtens die Annahme nahe, daß es sich bei den beschriebenen Effekten um solche handelt, die dominierend durch die Ionisationsverhältnisse in der Bogenstrecke bestimmt werden. Die Ionisation in der Bogenstrecke wird nun primär von der Austrittsarbeit der Elektronen abhängen; diese wird stark von der Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche beeinflußt. Wenn auch die Versuche mit den umgebogenen Al-Blechen die Annahme eines Feldeffektes nahelegen würden, glauben wir doch einen solchen ausschließen zu können, da nach *B. Gänger*[19] erst Felder in der Größenordnung von 10^7 V/cm einen Einfluß auf die Elektronenaustrittsarbeit haben. Kapazitive Einflüsse spielen wohl nur eine untergeordnete Rolle. Als Erklärung verbleibt die von *G. Balz*[15] vertretene Ansicht, daß eine kurzwellige Strahlung — ausgehend von dem Zündhilfsmittel — die Ursache der Ionisation in der Bogenstrecke und damit der Zündung selbst sei. Warum allerdings ein durch Auflegen eines Al-Bleches nur sehr gering vergrößerter Elektrodenhalter eine kurzwellige Strahlung liefern soll, während er dies ohne das Al-Blech (es kann auch ein Kupferblech sein) nicht tut, ist eine Frage, die wir derzeit noch nicht beantworten können. Wir hoffen aber durch weitere Experimente auch diesen Sachverhalt einer Klärung zuführen zu können.

In großem Maße hängen die Zündschwierigkeiten auch mit der Art des verwendeten Entladungsgases zusammen. Bei der Verwendung von Argon, Kohlendioxyd und Stickstoff traten nur sehr geringe Zündschwierigkeiten auf, was wahrscheinlich durch die Reaktionsträgheit dieser Gase bedingt ist. Dagegen war in reinem Sauerstoff auch bei Anwendung von Zündhilfsmitteln kein einwandfreier Bogenübergang zu erhalten. Dies zeigt, daß eine sich an der Elektrodenoberfläche ausbildende Kupferoxydschicht mit eine der Ursachen für die Zündschwierigkeiten ist.

3. Das Verhalten von Kupferlegierungen im Wechselstrombogen in verschiedenen Entladungsgasen

Auf die Beeinflussung der Abfunkkurve durch Reaktionen des Entladungsgases mit dem Elektrodenmaterial haben bereits *H. Stone*[20], *S. J. Adelstein* und *B. L. Vallee*[21] sowie *B. L. Vallee* und *M. R. Baker*[22] hingewiesen.

Es schien erfolgversprechend, nunmehr auch das Verhalten von Kupferlegierungen in verschiedenen Entladungsgasen zu prüfen. Zur Erstellung der Abfunkkurven wurden Fahrspektrogramme in der Dauer von je 10 Minuten aufgenommen. Der Elektrodendurchmesser betrug 2,5 mm, ihr Abstand gleichfalls 2,5 mm; die Elektrodenoberfläche war plan. Folgende Entladungsgase wurden verwendet: Luft, Argon, Kohlendioxyd, Sauerstoff und Stickstoff. Die Strömungsgeschwindigkeit der Gase betrug 2 bis 4 l/min.

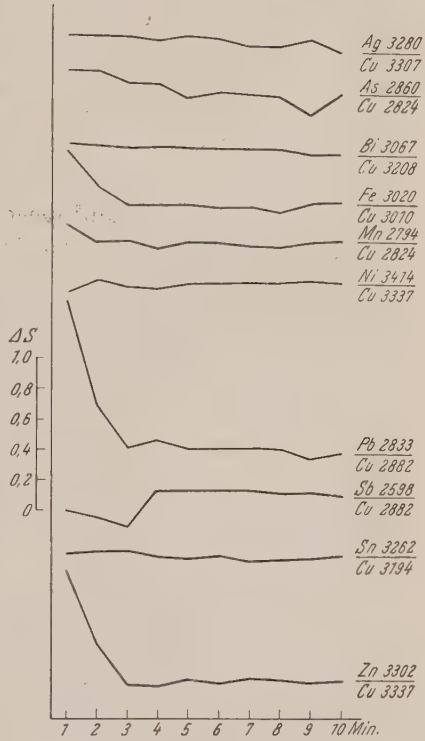


Abb. 8. Fahrspektrogramme

a) Entladungsgas Luft

Die Anlaufeffekte erstreckten sich bei Verwendung einer Kupfergegenelektrode auf die ersten 3 Minuten, dann sind die Intensitätsverhältnisse Analysenlinie/Bezugslinie (mit Ausnahme von Zink) bis auf geringe Schwankungen nahezu konstant. Bei Zink stellt sich ein Gleichgewicht erst nach 6 Minuten ein. Zu ähnlichen Ergebnissen kam auch *V. K. Prokofjev*[23] bei Untersuchungen von Messing im Funken.

Bei Verwendung einer Kupfergegenelektrode erhält man nur dann brauchbare Analysenwerte, wenn diese nach *J. van Calker*[24] als untere Elektrode geschaltet wird; bei umgekehrter Schaltung sind die Schwankungen der Intensitätsverhältnisse zu groß. Die erforderliche Vorfunkzeit beträgt 2 Minuten; bei Zink jedoch auch hier 6 Minuten.

Die Intensität des Spektrums ist bei Verwendung einer Kohlegegenelektrode wegen der höheren Bogentemperatur erwartungsgemäß größer als bei Verwendung einer Kupfergegenelektrode.

b) Entladungsgas Argon

Die Ergebnisse der Abfunkkurven lassen sowohl bei Verwendung einer Kohle- als auch einer Kupfergegenelektrode keine quantitative Auswertung zu, da die Schwankungen der Intensitätsverhältnisse zu groß sind.

Die starke Schwächung des Spektrums in Argon bewirkt, daß man oft Linien sehr geringer Schwärzung photometrieren muß; dies bedeutet eine weitere nicht zu unterschätzende Fehlerquelle.

Die Analyse von Kupferlegierungen mit dem in Argon brennenden Abreißbogen ist daher wenig erfolgversprechend.

c) Entladungsgas Kohlendioxyd

Bei Verwendung einer Kupfergegenelektrode sind nur die Elemente Antimon, Silber und Zinn nach einer Vorfunkzeit von 3 Minuten bestimmbar.

Wird eine Kohlegegenelektrode verwendet, so sind nach einer Vorfunkzeit von 3 Minuten alle Elemente mit großer Genauigkeit bestimmbar. Teilweise fehlen, wie Abb. 8 zeigt, die Anlaufeffekte völlig.

Die Intensität des Spektrums ist nahezu gleich der in Luft erhaltenen. Der Abbrand an den Elektroden ist gering.

d) Entladungsgas Sauerstoff

Die Intensitätsverhältnisse der Abfunkkurven zeigen als Folge der in diesem Gase häufigen Zündungsausfälle bei allen Elementen starke und unregelmäßige Schwankungen, so daß sie für eine quantitative Auswertung nicht in Frage kommen.

Trotz starken Abbrandes an den Elektroden ist die Intensität des Spektrums jedoch erheblich geringer als in Luft. Es scheint, daß der Hauptanteil des verdampfenden Elektrodenmaterials hier zur Oxydbildung verbraucht wird, ohne zum Leuchten angeregt zu werden.

e) Entladungsgas Stickstoff

Die unter Verwendung einer Kupfergegenelektrode aufgenommenen Abfunkkurven lassen infolge starker Schwankungen keine quantitative Auswertung zu.

Bei Verwendung einer Kohlegegenelektrode fällt vor allem das nahezu vollständige Fehlen der Anlaufeffekte auf. Es lassen sich, wie Abb. 9 zeigt, nahezu alle Elemente ohne Vorfunkzeit bestimmen. Erst nach 5 bis 6 Minuten zeigen die Intensitätsverhältnisse geringe Schwankungen. Selbst Zink — eines der spektrographisch am schwierigsten zu bestimmenden Elemente — läßt sich innerhalb der ersten 3 Minuten einwandfrei quantitativ bestimmen.

Der Abbrand an den Elektroden ist wesentlich geringer als in Luft; die Intensität des Spektrums ist etwas größer als in Luft.

Die Ursache für dieses gleichmäßige Verhalten der Elemente dürfte einerseits in der Reaktionsträgheit des Gases bzw. in der geringen thermischen Stabilität der gebildeten Nitride liegen; anderseits ist die Wärmeleitfähigkeit dieses Gases relativ groß, so daß durch die bessere Wärmeableitung die selektive Destillation stärker unterdrückt wird.

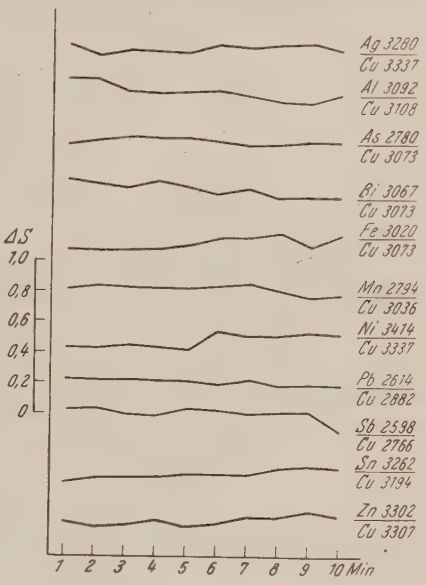


Abb. 9. Fahrspektrogramme

Aus diesen Untersuchungen zeigen sich die großen Unterschiede im Verhalten der Abreißbögen in verschiedenen Entladungsgasen. Die Ursache dafür liegt nicht nur in den verschiedenen Wirkungsquerschnitten der Gase gegenüber den Elektronen; von bedeutendem Einfluß sind die Wärmeleitfähigkeit und Reaktionsfähigkeit des Gases.

4. Das Verhalten von Kupferlegierungen im Gleichstrombogen

Auf die Bedeutung der Polarität der als Probe geschalteten Elektrode hat bereits *M. Milbourn*[25] hingewiesen. In erster Linie wirkt sich die Polarität der Elektrode auf die lokale Erhitzung der Elektrodenoberfläche aus, die ihren sichtbaren Niederschlag im Verlauf der Abfunkkurven findet.

Die Auswertung der im Gleichstromabreißbogen erhaltenen Abfunkkurven ergab sowohl bei Kupfer- als auch bei Kohlegegenelektroden so starke Schwankungen der Intensitätsverhältnisse, daß sie für eine quantitative Analyse nicht verwendbar waren. Auffällig war nur, daß jene Spektren, die bei anodischer Schaltung des Messings bzw. der Bronze und kathodischer Schaltung der Gegenelektrode aufgenommen wurden, intensitätsschwächer waren als jene, die mit umgekehrter Polung auf-

genommen wurden. Diese Verstärkung des Spektrums bei kathodischer Schaltung (vgl. *M. Milbourn*[25]) der Probe widerspricht der Erfahrung, da im allgemeinen die Anode als Elektrode mit der höheren Temperatur angesehen wird. Diese sollte daher bevorzugt verdampfen und ein Spektrum größerer Intensität ergeben als bei kathodischer Schaltung der Probe.

Zur näheren Untersuchung dieser Erscheinung wurden die durch das Abfunken verursachten Gewichtsänderungen an den Elektroden gemessen. Dabei zeigte sich, daß in allen Fällen die Gewichtsabnahme der Kathode stärker war als die der Anode. So zeigte z. B. Messing als Kathode gegen Kupfer als Anode eine Gewichtsabnahme (bei einer Brennzeit von 10 Minuten) von 500 mg gegenüber einer Abnahme von 1 mg des Kupfers.

Diese Messungen zeigen, daß bei der Analyse von Kupferlegierungen im Gleichstrom-Abreißbogen in Luft bei Verwendung von Kupfer- und Kohlegegenelektroden die Kathode in allen Fällen erheblich stärker abbrennt als die Anode; dabei ist es gleichgültig, ob die Kathode als obere oder als untere Elektrode geschaltet wird. Für diese der Erfahrung widersprechende Erscheinung kann allerdings zur Zeit noch keine zufriedenstellende Erklärung gegeben werden.

Herrn Dr. *K. Pfeilsticker*, Stuttgart, haben wir für viele interessante und fruchtbringende Diskussionsbemerkungen zu danken, Herrn Prof. Dr. *J. Schedling* vom I. Physikalischen Institut der Universität Wien besonders für Anregungen bei der Deutung der Versuchsergebnisse.

Zusammenfassung

Nach einer kurzen Übersicht über die Untersuchungsmethodik — wobei eine Verbesserung des Abreißbogengerätes nach *Pfeilsticker* beschrieben wird — werden die bei der spektrographischen Analyse von Kupferlegierungen auftretenden Zündschwierigkeiten besprochen und neue, zu ihrer Beseitigung dienende Hilfsmittel gezeigt. Auf die Bedeutung des bei diesen Zündschwierigkeiten auftretenden Gleichrichtungseffektes an den Elektroden wird besonders hingewiesen. Eine sich an der Elektrodenoberfläche ausbildende Halbleiterschicht setzt die Elektronenaustrittsarbeit sehr stark hinauf und verhindert damit den Entladungsübergang. Unter der Wirkung einer Strahlung — wie dies bereits von *G. Balz* angenommen wurde — wird die Elektronenaustrittsarbeit herabgesetzt und damit die Ionisation in der Bogenstrecke erhöht. Es scheinen aber noch andere Effekte außer der erwähnten Strahlung eine Bedeutung zu besitzen, deren Klärung jedoch späteren Versuchen vorbehalten bleiben muß.

Weiters werden Abfunkkurven, die in verschiedenen Entladungsgasen erhalten wurden, besprochen. Dabei erwies sich eine in Stickstoff brennende Bogenentladung als besonders gut zur quantitativen Analyse geeignet,

da hier die Anlaufeffekte nahezu völlig fehlen und daher keine nennenswerte Vorfunkzeit erforderlich ist. Die in Luft und Kohlendioxyd erhaltenen Abfunkkurven sind intensitätsschwächer und zeigen außerdem starke Anlaufeffekte. Als für die Analyse unbrauchbare Entladungsgase erwiesen sich Sauerstoff und Argon. In allen Fällen ergibt eine als untere Elektrode geschaltete Kohlegegenelektrode die gleichmäßigeren Analysenwerte.

Schließlich wird noch auf das Verhalten im Gleichstromabreißbogen hingewiesen, der zwar zur Analyse wenig geeignet ist, in dem aber entgegen der Erwartung der Abbrand an der Kathode stärker ist als an der Anode.

Summary

Following a brief review of the investigational methodology — whereby a discription is given of an improvement in the breaking arc device after *Pfeilsticker* — a discussion is given of the igniting difficulties encountered in the spectrographic analysis of copper alloys and new means of eliminating them are shown. Special note is taken of the significance of the rectifying effects on the electrodes appearing at these igniting difficulties. A semi-conducting layer forming on the electrode surface greatly increases the electron emission work thus hinders the discharge passage. Under the action of a radiation — as was earlier assumed by *G. Balz* — the work of the emission of the electrons is decreased and hence the ionization in the arc gap is raised. However, still other effects seem to be of significance, but their clarification must await later studies.

Sparking-off curves, obtained in various discharge-gases, are also discussed. An arc discharge burning in nitrogen was especially good for quantitative analyses, because there is practically no coating effect and consequently no pre-sparking period is needed. The sparking-off curves obtained in air and carbon dioxide are less intense and also show distinct coating effects. Oxygen and argon are not suitable discharge gases for the analysis. In all cases the more uniform analytical results were obtained with a carbon counter electrode connected as lower electrode. Finally reference is made to the behavior in the direct current breaking arc, which actually is little suited to analytical purposes, but in which the consumption on the cathode, contrary expectation, is greater than at the anode.

Résumé

Après avoir donné un bref aperçu de la technique de recherche, à l'occasion duquel ils décrivent l'appareil de *Pfeilsticker* à arc intermittent, les auteurs discutent des difficultés d'allumage rencontrées lors de l'analyse spectrographique des alliages de cuivre et indiquent des moyens nouveaux pour les éliminer. Ils traitent particulièrement de l'importance de l'effet redresseur qui apparaît aux électrodes lors de ces difficultés d'allumage. Une couche semiconductrice qui se forme à la surface des électrodes fait croître considérablement le travail de sortie des électrons empêchant ainsi la décharge de se produire. Sous l'action d'un rayonnement, comme *G. Balz* en avait déjà émis l'hypothèse, le travail de sortie des électrons est réduit et il en résulte une ionisation accrue sur le trajet de l'arc. Il semble cependant qu'il existe des effets importants autres que celui du rayonnement et dont il est nécessaire de suspendre l'interprétation jusqu'à obtention de nouveaux résultats de recherches.

Les auteurs décrivent en outre les courbes d'étincelles que l'on obtient par décharge dans différents gaz. Il leur est apparu que la décharge par arc dans l'azote était particulièrement appropriée à l'analyse quantitative car les effets d'amorçage disparaissent alors presque complètement et il en résulte que le temps mort avant étincelle est pratiquement inexistant. Les courbes d'étincelles obtenues dans l'air et l'anhydride carbonique ont des intensités plus faibles et donnent lieu, en outre, à des effets d'amorçage importants. Il est apparu que les décharges dans l'oxygène et l'argon sont inutilisables en analyse. Dans tous les cas, les résultats d'analyse les plus réguliers ont été obtenus en utilisant une contre-électrode de charbon comme électrode inférieure.

Quelques indications sont données finalement sur le comportement de l'arc intermittent en courant continu, dans lequel, contrairement à toute attente, la cathode se consume de façon plus importante que l'anode; cet arc est en réalité peu approprié à l'analyse.

Literatur

[1] *G. Balz*, Z. Metallkunde **33**, 260 (1941).

[2] *H. Moritz*, Spektrochemische Betriebsanalyse. Stuttgart: F. Enke. **1946**.

[3] *F. de Boer*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **60**, 5 (**1941**).

[4] *A. L. Ostashevskaja*, Bull. acad. sci. URSS **4**, 9 (1940); Chem. Zbl. **1942**, II, 2723.

[5] *J. Magaziner* und *N. J. Sventitskii*, Zavodsk. Labor. **9**, 992 (1940); Chem. Zbl. **1941**, I, 2001.

[6] *K. Pfeilsticker*, Z. Elektrochem. **43**, 719 (1937).

[7] *A. Bardocz*, J. Opt. Soc. Amer **42**, 357 (1952); Spectrochim. Acta **5**, 397 (1953); Spectrochim. Acta **7**, 238 (1955).

[8] *H. Bückert*, Spectrochim. Acta **4**, 525 (1952); Spectrochim. Acta **5**, 5 (1953).

[9] *J. Derkosch*, *F. X. Mayer* und *H. Neuninger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1649. *J. Derkosch* und *H. Neuninger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 174.

[10] Zeiss-Druckschrift 05-425-d (1954).

[11] Siehe bei *H. Kaiser*, Spectrochim. Acta **2**, 1 (1941).

[12] *A. Schöntag*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 376.

[13] *G. Balz*, *H. Kaiser* und *P. H. Keck*, Spectrochim. Acta **2**, 92 (1941).

[14] *H. Kaiser*, Spectrochim. Acta **2**, 98 (1941).

[15] *G. Balz*, Aluminium **26**, 60 (1944).

[16] *K. Pfeilsticker*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 319.

[17] *H. Gantzkow*, Metall **8**, 528 (1954).

[18] *K. Pfeilsticker*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 358.

[19] *B. Gänger*, Der elektrische Durchschlag von Gasen. Berlin: Springer-Verlag. **1953**.

[20] *H. Stone*, J. Opt. Soc. Amer. **44**, 411 (1954).

[21] *S. J. Adelstein* und *B. L. Vallee*, Spectrochim. Acta **6**, 134 (1954); J. Opt. Soc. Amer. **45**, 63 (1955).

[22] *B. L. Vallee* und *M. R. Baker*, J. Opt. Soc. Amer. **46**, 77 (1956).

[23] *V. K. Prokofjev*, J. Tech. Phys. URSS **14**, 719 (1945); Chem. Abstr. **40**, 1752 (1946).

[24] *J. van Calker*, Spectrochim. Acta **2**, 340 (1944).

[25] *M. Milbourn*, Spectrochim. Acta **5**, 483 (1953).

[26] *G. Maassen*, Angew. Chem. **65**, 286 (1953).

Aus der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG., Ludwigshafen/Rhein,
Landwirtschaftliche Versuchsstation Limburgerhof

Bestimmung von Säureamiden*

Von

H. Roth und **Ph. Schuster**

(Eingegangen am 15. Juli 1957)

Säureamide werden hydrolytisch in die entsprechende Carbonsäure und Ammoniak gespalten. Es ist sonach möglich, die Carbonsäure über die bei alkalischer Verseifung gebundene Lauge zu bestimmen oder das dabei freigesetzte Ammoniak in gleicher Weise wie bei der Kjeldahl-Destillation mit Säure zu titrieren. Da manche Säureamide erst nach längerem Kochen mit starkem Alkali vollständig verseift werden, wobei der Säurerest durch das Alkali angegriffen werden kann (Nebenreaktionen), ist die Bestimmung über die Säure zu unsicher und ungenau. Man wird das Säureamid besser über das abgespaltene Ammoniak bzw. bei N-alkylierten Säureamiden diese über die entsprechenden wasserdampfflüchtigen Amine bestimmen. Allgemeine Angaben über die Verseifungszeit können nicht gemacht werden, weil z. B. Formamid, Dimethylformamid, Acetamid, Asparagin, Succinamid und Benzamid bereits nach 10 Minuten Kochen Ammoniak quantitativ abspalten. Bei Salicylamid und Adipinsäurediamid hingegen ist die Hydrolyse erst nach 1 Stunde Kochen unter Rückfluß vollständig.

Reagenzien

5-n Natronlauge;
0,01-n Salzsäure;
0,01-n Natronlauge;
0,1%ige alkoholische Methylrotlösung.

Ausführung

a) Leicht verseifbare Säureamide

In den Kjeldahl-Aufschlußkolben der Apparatur von *H. Roth*[1] werden 2 bis 5 mg Substanz mit dem Wägeröhrchen[2] eingewogen und 20 ml 5-n

* Herrn Prof. Dr. *H. Lieb* zum 70. Geburtstag gewidmet.

Natronlauge zugegeben. Flüssigkeiten bringt man in Kapillaren ein und zerdrückt die Kapillaren in 18 ml 5-n Lauge mit einem Glasstab. Mit den restlichen 2 ml Lauge spült man das Ende des Glasstabes ab. Als Vorlage zur Bindung des Ammoniaks werden 20 ml 0,01-n Salzsäure in einem Quarzkolben so unter den Kühler gebracht, daß das Kühlerende in die Säure eintaucht. Unter langsamem Durchleiten von Luft wird zuerst zur Verseifung die Lösung in dem Reaktionskölbchen 10 Minuten gerade im Sieden gehalten und anschließend das Ammoniak mit 10 ml Destillat in die Vorlage übergetrieben. Der Quarzkolben wird wie bei der Kjeldahl-Bestimmung[1] entfernt und die unverbrauchte Säure mit 0,01-n Lauge zurücktitriert.

b) Schwer verseifbare Säureamide

Die Ausführung unterscheidet sich von der vorstehend beschriebenen nur dadurch, daß man zwischen den Reaktionskolben und den Destillieraufsatz ein etwa 12 cm langes mit Schliffen versehenes Glasrohr bringt, das als Luftkühler wirkt. Je nach Erfordernis wird die Lösung in dem Verseifungskölbchen $^1/_2$, 1 oder 2 Stunden mit der Flamme des Mikrobrenners im Kochen gehalten. Anschließend wird, ohne das Zwischenrohr zu entfernen, das Ammoniak mit 10 ml Wasser abdestilliert und titriert. Um sich zu überzeugen, ob die Verseifung beendet war, läßt man durch den Trichter 10 ml Wasser zufließen, bringt eine neue Vorlage unter den Kühler, verseift noch 30 Minuten und titriert die Vorlage.

1 ml 0,01-n Salzsäure entspricht 0,16024 mg $—NH_2$.

Berechnung

$$\% — NH_2 = \frac{\text{ml 0,01-n HCl} \times 0{,}16024 \times 100}{\text{mg Substanzeinwaage}} .$$

Den Blindwert für Reagenzien hat man in Abzug zu bringen.

Bemerkung: In besonderen Fällen wird man die Verseifung des Säureamides in mineralsaurer Lösung vornehmen und anschließend das Ammoniak aus schwach alkalischer Lösung abdestillieren. Dazu ist man gezwungen, wenn beim Kochen mit der starken Lauge infolge Zersetzung der Substanz basische wasserdampfflüchtige Spaltprodukte entstehen.

Veranlassung zu diesen Untersuchungen gaben uns die erfolglosen Versuche, Säureamide nach der Methode von *G. Kainz*[3] zu bestimmen.

Zusammenfassung

Ein einfaches Verfahren zur Bestimmung von Carbonsäureamiden wird beschrieben. Es beruht auf der hydrolytischen Spaltung des Amids

und der maßanalytischen Bestimmung des abdestillierten Ammoniaks bzw. des flüchtigen Amins. Für leicht und schwer spaltbare Säureamide werden Arbeitsvorschriften und Hinweise gegeben.

Summary

A simple method of determining carboxylic acid amides is described. It is based on the hydrolytic clearage of the amide and the titrimetric determination of the ammonia or volatile amine which is distilled off. Methods and directions are given for amides which are split with ease or with difficulty.

Résumé

Description d'une technique simple de détermination des amides des acides carboxyliques. Elle repose sur l'hydrolyse de l'amide et le dosage titrimétrique de l'ammoniac ou encore de l'amine volatile après leur séparation par distillation. Les auteurs donnent les modes opératoires et les indications relatives aux amides d'acides faciles ou difficiles à hydrolyser.

Literatur

[1] *H. Roth*, Mikrochem. **31**, 287 (1944).

[2] *H. Lieb* und *H. G. Krainick*, Mikrochem. **9**, 367 (1931).

[3] *G. Kainz*, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 349; *G. Kainz* und *F. Schöller*, Naturwiss. **42**, 209 (1955); *G. Kainz* und *F. Schöller*, Z. physiol. Chem. **301**, 259 (1955).

Aus der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG., Ludwigshafen/Rhein,
Landwirtschaftliche Versuchsstation Limburgerhof

Bestimmung der Peroxydgruppe (aktiver Sauerstoff)*

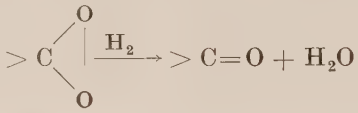
Von

H. Roth und **Ph. Schuster**

(Eingegangen am 15. Juli 1957)

Neben den einfachen Alkyl-hydroperoxyden ROOH und den Acyl-hydroperoxyden AcOOH (Persäuren) kennt man Dialkyl- und Diacyl-peroxyde (ROOR und AcOOAc) sowie komplizierter gebaute peroxydierte Aldehyd- und Ketonderivate; zu diesen sind auch die Ozonide zu zählen.

Gemäß der Umsetzung



wird durch Reduktionsmittel aus Peroxyden ein Atom Sauerstoff abgespalten. Zur Bestimmung der Peroxydgruppe finden neben Jodid gelegentlich auch Titan(III)-salze und Arsen(III)-oxyd Anwendung[1]. Die Reaktionsgeschwindigkeit der einzelnen Peroxyde mit Jodid ist jedoch sehr verschieden. Persäuren reagieren schon in wäßriger Lösung sehr rasch, während andere Peroxyde nur in wasserfreien Lösungsmitteln wie Eisessig, Essigsäureanhydrid, Alkohol und Isopropylalkohol zum Teil auch erst bei höherer Temperatur vollständig reduziert werden. Für die verschiedenen Klassen von Peroxyden wurde das nachstehend beschriebene Verfahren erprobt**. Für ihrer Konstitution nach unbekannte Substanzen ist zu empfehlen, neben Eisessig andere Lösungsmittel (z. B. Isopropanol) heranzuziehen, die Reaktionszeit zu verlängern und eventuell bei höherer Temperatur zu arbeiten.

---

* Herrn Prof. Dr. *H. Lieb* zum 70. Geburtstag gewidmet.

** Herrn Prof. Dr. *R. Criegee* sei für die Überlassung verschiedener Peroxyde auch an dieser Stelle bestens gedankt.

Die nun zu beschreibende, von uns entwickelte Mikromethode entspricht im wesentlichen dem Halbmikroverfahren von *R. Criegee*[2].

Prinzip

Auf die in Eisessig gelöste Substanz läßt man unter Ausschluß von Sauerstoff überschüssiges Kaliumjodid einwirken. Von einer Peroxydgruppe werden dabei zwei Atome Jod in Freiheit gesetzt. Das Jod wird mit 0,01-n Natriumthiosulfat titriert und daraus der Gehalt der Substanz an „aktivem Sauerstoff" berechnet.

Reagenzien

Eisessig (p. a.);
Kaliumjodid (p. a.);
Trockeneis (Kohlensäureschnee);
Reduktionslösung: 1,5 g Kaliumjodid werden in 10 ml Eisessig, in den man vorher einige kleine Stückchen Trockeneis gebracht hat, gelöst. Steht kein Trockeneis zur Verfügung, leitet man luftfreies Kohlendioxyd oder reinsten Stickstoff einige Minuten durch den Eisessig;
0,01-n Natriumthiosulfatlösung;
Stärke, feinkörnig.

Ausführung der Bestimmung

Mit dem Wägeröhrchen mit Stiel[3] werden 5 bis 10 mg der Probe in ein Erlenmeyerkölbchen mit Schliffstopfen von 10 bis 15 ml Inhalt eingewogen.

Zur Verdrängung der Luft werden zuerst zwei haselnußgroße Stücke Trockeneis und anschließend 2 ml des Reduktionsgemisches zugegeben. Sobald das Trockeneis vergast ist, wird das Kölbchen zugestopft und für 15 Stunden (über Nacht) im Dunkeln abgestellt. Ist kein Trockeneis verfügbar, kann die Luft auch mit Kohlendioxyd oder Stickstoff verdrängt werden*. Ohne Zugabe von Wasser, aber einiger Körnchen Stärke, die besseres Erkennen des Farbumschlages ermöglicht, wird das ausgeschiedene Jod mit 0,01-n Natriumthiosulfat bis zur Entfärbung der Lösung titriert.

1 ml 0,01-n Natriumthiosulfat entspricht 0,08 mg O.

Berechnung

$$\% \text{ akt. O} = \frac{\text{ml } 0{,}01\text{-n } Na_2S_2O_3 \times 0{,}08 \times 100}{\text{mg Substanzeinwaage}}.$$

Wenn Sauerstoffzutritt vermieden wird, erübrigt sich die Blindwertbestimmung, da dieser nur etwa 0,1 ml 0,01-n Natriumthiosulfat beträgt.

* Auch hierbei erhielten wir keine Blindwerte.

Bemerkung

Die Bestimmung von Persäuren ist einfach, da diese schon in wäßrigen Lösungen zwei Atome Jod ausscheiden. Nach der beschriebenen Versuchsausführung werden Hydroperoxyde, Hydroxy- und Dihydroxydialkylperoxyde, Diacylperoxyde, Hydroperoxydester und Ozonide quantitativ erfaßt. Bei Dialkylperoxyden und dimeren Ketonperoxyden gelingt die quantitative Reduktion meist erst in der Wärme; hierbei arbeitet man besser unter Durchleiten von Stickstoff. Di-tert.-butylperoxyd und trimere Ketonperoxyde werden auch in der Wärme nur unvollständig gespalten[2].

Ein weiteres gutes Lösungsmittel ist Isopropylalkohol. *Wagner*, *Smith* und *Peters*[4] kochen das Peroxyd mit einem Gemisch von Isopropanol, Eisessig und Kaliumjodid 15 Minuten unter Rückfluß und titrieren das ausgeschiedene Jod mit 0,01-n Thiosulfat.

Essigsäureanhydrid verwendete *Nozaki*[5]. Das Peroxyd wird zuerst in Essigsäureanhydrid mit Kaliumjodid behandelt und nach Verdünnen mit Wasser geschüttelt.

Enthalten die Peroxyde gleichzeitig Wasserstoffperoxyd, hat man dieses zuerst mit Cer(IV)-sulfat zu titrieren[6].

Zur kolorimetrischen Bestimmung von aktivem Sauerstoff eignet sich als Reduktionsmittel sehr gut die Leukobase des Methylenblaus. Es wird in homogener Phase gearbeitet. Die Methode wird für hochmolekulare, benzollösliche Peroxyde empfohlen. Analysendauer etwa 3 Minuten[7].

Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, daß Mikromengen von Peroxyden mit Jodid in Eisessig auf einfache Weise bestimmt werden können. Eine entsprechende Methode wird beschrieben. Auf weitere Verfahren zur Reduktion sehr schwer spaltbarer Verbindungen mit „aktiven Sauerstoffgruppen" wird hingewiesen.

Summary

It is shown that micro amounts of peroxides can be determined in simple fashion with iodine in glacial acetic acid. A suitable procedure is given. Other processes for reducing compounds that are hard to split and that have "active oxygen groups" are indicated.

Résumé

Les auteurs montrent qu'il est possible de déterminer de façon simple des microquantités de peroxydes par un iodure en milieu acétique. Ils décrivent la méthode correspondante. Ils donnent en outre des indications sur d'autres techniques de réduction des combinaisons porteuses de «groupements d'oxygène actif» et réagissant difficilement.

Literatur

[1] *S. Siggia*, Quantitative Organic Analysis via Functional Groups. 2. Aufl. New York: Wiley. 1954. S. 148.

[2] *R. Criegee* in *Houben, Weyl* und *E. Müller*, Methoden der organischen Chemie. 4. Aufl., Bd. 2. Stuttgart: Thieme. 1953; vgl. *R. Criegee, W. Schorrenberg* und *J. Becker*, Ann. Chem. **565**, 7 (1949).

[3] *H. Lieb* und *H. G. Krainick*, Mikrochem. **9**, 367 (1931).

[4] *Ch. D. Wagner, R. M. Smith* und *E. D. Peters*, Analyt. Chemistry **19**, 976 (1947).

[5] *K. Nozaki*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **18**, 583 (1946).

[6] *F. P. Graanspan* und *D. G. MacKellar*, Analyt. Chemistry **20**, 1061 (1948); vgl. *W. Petzold*, Die Cerimetrie. Weinheim/Bergstraße: Verlag Chemie. 1955.

[7] *K. Überreiter* und *G. Sorge*, Angew. Chem. **68**, 352 (1956).

Aus der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG., Ludwigshafen/Rhein,
Landwirtschaftliche Versuchsstation Limburgerhof

Bestimmung der Dithiocarbaminat- und Thiuramdisulfidgruppe*

Von

H. Roth und **W. Beck**

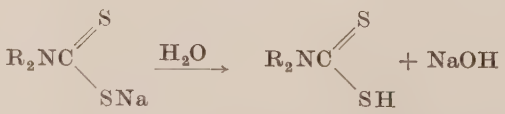
Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 15. Juli 1957)

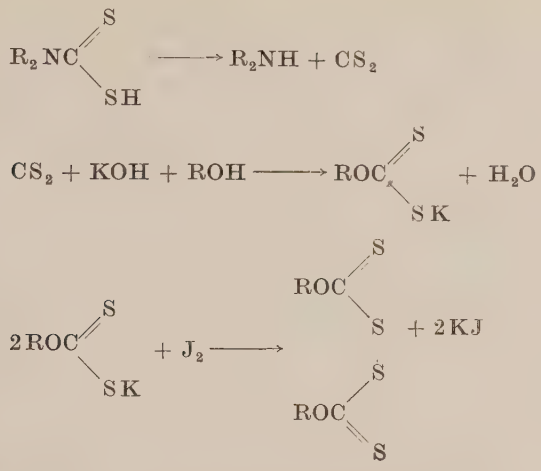
Neben vielseitiger Verwendung von Verbindungen mit solchen Gruppen als Vulkanisierungsbeschleuniger und Fungizide, finden besonders die Salze der Dithiocarbamidsäure — im weiteren Text „Carbate" genannt — als qualitative[1] und quantitative[2] Reagenzien in der analytischen Chemie zunehmend Anwendung. Da manche dieser Körper nicht ganz einfach rein darzustellen und außerdem als Substanz und in Lösung nicht unbegrenzt beständig sind, wurde eine Methode notwendig, die die Reinheit und Haltbarkeit solcher Verbindungen zu überprüfen ermöglicht.

Die bislang dafür entwickelten Methoden beruhen auf der Xanthogenat-Reaktion von *A. W. Hofmann*[3]. Durch Säurehydrolyse wird Schwefelkohlenstoff abgespalten und in das Xanthogenat (Salz des Dithiokohlensäure-O-Esters) übergeführt, das entweder in alkalischer Lösung mit Wasserstoffperoxyd quantitativ zu Sulfat oxydiert und als solches gewogen werden kann[4], oder mit Jod in das Bis-[alkoxy-thioformyl]-disulfid (Dixanthogen) übergeführt wird[5]. Diese Reaktion ermöglicht eine einfache und genaue Bestimmung des Schwefelkohlenstoffes. Xanthogenate können folglich direkt jodometrisch bestimmt werden.

Die Bestimmung eines Carbats erfolgt nach folgenden Umsetzungen:



* Herrn Prof. Dr. *H. Lieb* zum 70. Geburtstag gewidmet.



Analog werden Thiuramdisulfide bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasserstoffionen umgesetzt. Mit den bislang zur Abspaltung des Schwefelkohlenstoffes verwendeten verd. Mineralsäuren allein stößt man bei Schwermetallcarbaten und Thiuramdisulfiden auf Schwierigkeiten, da manche dieser Verbindungen durch Mineralsäure, wenn überhaupt, nur langsam hydrolysiert werden. Es erwies sich als notwendig, die Substanz zuvor zu lösen, wozu, wie wir fanden, neben Methylenchlorid, Dimethylformamid, besonders Pyridin sehr geeignet sind. Zur Hydrolyse und gleichzeitigen Überführung der Thiuramdisulfide in Carbate bzw. in die Dithiocarbamidsäure eignet sich gut konz. Phosphorsäure*. Mit dieser Kombination gelang es bisher, aus allen Verbindungen dieser Körperklassen den Schwefelkohlenstoff quantitativ abzuspalten. Wird aus Begleitsubstanzen oder Verunreinigungen durch die Phosphorsäure gleichzeitig Schwefelwasserstoff freigesetzt, bindet man ihn an Cadmiumacetat und bestimmt ihn, wenn erforderlich, jodometrisch. Da reine Carbate und Thiuramdisulfide keinen Schwefelwasserstoff bilden, kann schon während der Analyse aus der Cadmiumsulfidabscheidung auf Verunreinigung der Analysenprobe geschlossen werden.

Die beschriebene Bestimmung von Carbaten und Thiuramdisulfiden ist nicht allein auf diese Verbindungstypen beschränkt. Sie kann auch für alle jene Thioverbindungen herangezogen werden, die Schwefelkohlenstoff abspalten.

Reagenzien

Um mit einem möglichst kleinen Blindwert (0,05 bis 0,1 ml 0,01-n Jod) zu arbeiten, verwende man reinste Reagenzien und doppelt dest.

* Reduzierende Zusätze führen bei Thiuramdisulfiden zu Nebenreaktionen, die sich durch Bildung von Schwefelwasserstoff zu erkennen geben.

Wasser. Besonders nicht ganz reines Methanol erhöht den Blindwert. Zur Reinigung bringt man zu gewöhnlichem Methanol etwas Jod und destilliert ab.

Pyridin (p. a.);

Phosphorsäure, 85%ig (p. a.);

2-n methylalkoholische Kalilauge;

Cadmiumacetatlösung, 5%ig;

Essigsäure, 30%ig;

0,01-n methylalkoholische Jodlösung. Herstellung: In einen 1-l-Meßkolben werden 1,3 g Jod eingewogen. Zur Lösung des Jods wird Methanol in kleinen Portionen zugegeben und schließlich mit Methanol bis zur Marke aufgefüllt. Der Faktor der Jodlösung wird unter den nachstehend beschriebenen Titrationsbedingungen gegen 0,01-n Natriumthiosulfat bestimmt;

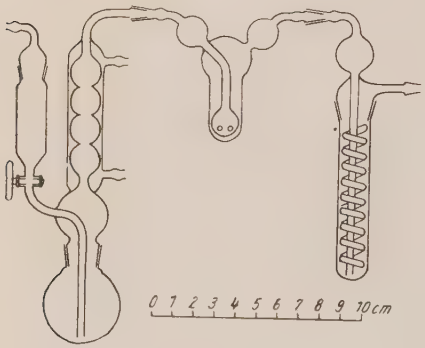


Abb. 1

Kaliumjodidlösung, 10%ig;

Phenolphthaleinlösung, 0,1%ig, methanolisch;

Stärke, löslich (feinkörnig);

Stickstoff aus einer Stahlflasche.

Apparatur

Sie besteht (s. Abb.) aus dem Reaktionskölbchen von etwa 30 ml Inhalt, das mittels eines Normalschliffes an einen Aufsatz angeschlossen ist. Durch den Aufsatz führt das Trichterrohr, durch das die Lösungsmittel eingebracht werden und während der Bestimmung Stickstoff eingeleitet wird. Über dem Aufsatz befindet sich der Rückflußkühler, an den mittels Normalschliff der Wäscher angeschlossen ist. Ein gleicher Normalschliff stellt die Verbindung mit der Absorptionsvorlage her, in der die Gasblasen längs der Spirale aufwärtsgleiten, wobei der Schwefelkohlenstoff vollständig absorbiert wird.

Ausführung der Bestimmung

In den trockenen Reaktionskolben werden 3 bis 8 mg Substanz mit dem Wägeröhrchen[6] eingewogen und 3 bis 4 Tonscherben oder Platintetraeder zugegeben. In den Wäscher bringt man 1 ml der Cadmiumacetatlösung und in die Absorptionsvorlage 4 ml der 2-n methylalkoholischen Kalilauge. Man verbindet beide Teile entsprechend der Abbildung und schließt sie, nachdem man die Schliffe mit Phosphorsäure benetzt hat, an den Aufsatz an. Nun wird der Reaktionskolben angeschlossen

und ein Drahtnetz daruntergebracht. Durch den Trichter werden zur Lösung der Substanz 0,5 ml Pyridin und anschließend 5 ml Phosphorsäure zugegeben. Durch das Ansatzrohr des Trichters wird aus einer Stahlflasche Stickstoff in den Reaktionskolben geleitet; es sollen in einer Sekunde zwei bis drei Blasen eintreten. Die Lösung in dem Kolben wird mit einer kleinen Flamme im Sieden gehalten.

Nach 20 Minuten entfernt man den Wäscher und die Absorptionsvorlage. Der Inhalt der Vorlage wird mit etwa 50 ml doppelt dest. Wasser in einen Erlenmeyerkolben von 200 ml Inhalt übergespült und 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung zugegeben. Die Lösung wird dann mit 30%iger Essigsäure bis zur eben eintretenden Entfärbung des Indikators versetzt. Um die Empfindlichkeit der Jodstärkereaktion zu erhöhen, setzt man 3 Tropfen Kaliumjodidlösung zu, bringt einige Körnchen Stärke ein und titriert mit 0,01-n Jodlösung bis zur blaßlila Färbung.

Unter genau gleichen Bedingungen ist der Blindwert der Reagenzien zu bestimmen, der von dem im Hauptversuch verbrauchten Jod abzuziehen ist.

1 ml 0,01-n Jodlösung entspricht 0,7613 mg Schwefelkohlenstoff.

Berechnung

$$\% \, CS_2 = \frac{\text{ml 0,01-n Jod} \times 0{,}7613 \times 100}{\text{mg Substanzeinwaage}}.$$

Beispiel:

Probe	mg Substanz	ml 0,01-n Jod	CS_2 ber.	CS_2 gef.
Diäthylamin-Na-Carbat · 3 H_2O ...	7,262	3,21	33,79	33,65
Pyrrolidinthiuramdisulfid	8,86	6,05	52,07	51,98

Bemerkung: Sehr kleine Mengen von Dithiocarbaminaten bestimmt man kolorimetrisch. Aus dem Carbat wird, wie beschrieben, der Schwefelkohlenstoff abgespalten und in der Vorlage in einem Gemisch aus Kupfer-(II)-acetat in Äthanol, das noch Tri- und Diäthanolamin enthält, zu Kupfer(II)-carbat umgesetzt, dessen gelbe Farbe bei 430 mμ photometriert wird[7]. Es können noch 15 μg Schwefelkohlenstoff genau bestimmt werden. Die Methode benutzt man z. B., um fungizid wirkende Carbatrückstände auf Pflanzen zu untersuchen.

Zusammenfassung

Bei dem beschriebenen Verfahren zur Bestimmung von Salzen der Dithiocarbamidsäuren (Carbaten) oder von Thiuramdisulfiden wird der Schwefel als Schwefelkohlenstoff mittels Pyridin und Phosphorsäure

abgespalten. Nach Überführung des Schwefelkohlenstoffes in das Xanthogenat wird dieses mit Jod titriert (Dixanthogenat).

Die Methode ist sehr genau und ermöglicht, derartige Verbindungen, die heute in der analytischen Chemie viel Anwendung finden, rasch auf Reinheit zu prüfen. Sie kann des weiteren zur Analyse von Verbindungen benutzt werden, die unter den beschriebenen Bedingungen Schwefelkohlenstoff abgeben.

Summary

In the process described here for the determination of salts of dithiocarbamide acids (carbamates) or of thiuram disulfides, the sulfur is split off by means of pyridine and phosphoric acid to yield carbon disulfide. The latter is then converted into xanthogenate and titrated with iodine (dixanthogenate). The method is very accurate and makes possible a quick test of the purity of such compounds which are much employed in analytical chemistry. It can also be used in the analysis of compounds which yield carbon disulfide under the described conditions.

Résumé

Description d'une technique de détermination des sels de la dithiocarbonamide (carbamates) ou des bisulfures de thiuram dans laquelle le soufre est séparé sous forme de sulfure de carbone à l'aide de la pyridine et de l'acide phosphorique. Après transformation du sulfure de carbone en xanthogenate, celui-ci est titré par l'iode (Dixanthogenate).

La méthode est très précise et permet de contrôler rapidement la pureté de combinaisons dont l'emploi s'est multiplié en chimie analytique. Elle peut en outre être utilisée pour l'analyse de combinaisons qui donnent lieu à formation de sulfure de carbone dans les conditions précédemment décrites.

Literatur

[1] *K. Gleu* und *R. Schwab*, Angew. Chem. **62**, 320 (1950); *H. Malissa* und *F. F. Miller*, Mikrochem. **40**, 63 (1953); *F. F. Miller*, *K. Gedda* und *H. Malissa*, Mikrochem. **40**, 373 (1953); *H. Malissa* und *E. Schöffmann*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 187.

[2] *R. Wickbold*, Z. analyt. Chem. **152**, 259, 262, 266, 338, 342 (1956); **153**, 21 (1956).

[3] *A. W. Hofmann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **13**, 1732 (1880).

[4] *J. Kitamura*, J. Pharm. Soc. (Japan) **57**, 29 (1937).

[5] *T. Callan* und *N. Strafford*, J. Soc. Chem. Ind. **43**, 8 (1924); *M. P. Matuszak*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **4**, 98 (1932); *D. G. Clarke*, *H. Baum*, *E. L. Stanley* und *W. F. Hester*, Analyt. Chemistry **23**, 1842 (1951).

[6] *H. Lieb* und *H. G. Krainick*, Mikrochem. **9**, 367 (1931).

[7] *D. C. Clarke*, *E. L. Stanley* und *W. F. Hester*, Analyt. Chemistry **23**, 1842 (1951).

From the Research Department, Whiting Research Laboratory, Standard Oil Company, Indiana, USA

Remark upon the Article by K. Bürger, „Beitrag zur direkten mikroanalytischen Bestimmung des Sauerstoffes in organischen Verbindungen"

By

H. S. Conway

(Received September 5, 1957)

K. Bürger has stated[1] that direct determination of oxygen by the Unterzaucher method has hitherto failed for organic compounds containing sulphur. However, we have already shown[2] that correct oxygen results are obtained for a variety of samples containing sulphur, when metallic copper at 900° C is placed in the gas stream emerging from the hot carbon. This modification may be used regardless of the method by which the carbon monoxide is subsequently determined. Our findings were confirmed by *Oliver*[3].

Bibliography

[1] *K. Bürger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 313.
[2] *I. J. Oita* and *H. S. Conway*, Analyt. Chemistry **26**, 600 (1954).
[3] *F. H. Oliver*, Analyst **80**, 593 (1955).

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften

Ordinary Meeting of the Midlands Section

An Ordinary Meeting of the Midlands Section of the Society for Analytical Chemistry was held at 6.30 p. m. on Thursday, September 12th, 1957, in the Mason Theatre, The University, Edmund Street, Birmingham, 3. The Chair was taken by the Vice-Chairman of the Section, Dr. *S. H. Jenkins*, F. R. I. C., F. Inst. S. P.

A discussion on "The Determination of Some Inorganic Substances in Trade Effluents" was opened by *N. T. Wilkinson*, F. R. I. C. (Imperial Chemical Industries Ltd., Alkali Division, Northwich).

This paper dealt with methods for the determination of arsenic, copper, mercury, nickel, selenium, chromium, lead, manganese, zinc, aluminium, antimony, cadmium, barium, sodium, calcium, potassium, and magnesium. Methods for the determination of phosphorus, cyanide and fluoride was given. In addition, a new method for the colorimetric determination of phosphorus and the direct determination of cyanide in the presence of thiocyanate, ferrocyanide and ferricyanide were briefly mentioned. The difficulties encountered in the determination of silver were also referred to.

Buchbesprechungen

Microchemical Journal, Bd. I, Heft 1. Schriftleitung: *N. D. Cheronis*. Herausgegeben im Auftrag der Metropolitan Microchemical Society of New York. Etwa 320 S. New York: Interscience Publishers, Inc. 1957. Jahresabonnement: $ 9,60.

Im April d. J. erschien das erste Heft der ersten nationalen, mikrochemischen Belangen gewidmeten Zeitschrift, ausschließlich in englischer Sprache. Es umfaßt 166 Seiten Text und soll mit einem weiteren Heft den ersten Jahrgang dieser Publikation bilden. Einem Leitartikel der Zeitschrift sind die weitgesteckten Ziele zu entnehmen, die zur Neugründung des Journals führten und einigen Ehrgeiz erkennen lassen. Vor allem wird auf die weitere Verbreitung der Ideen, Gedankengänge und Verfahren der mikrochemischen Arbeitsweise Wert gelegt, die auf allen Gebieten der Chemie, Physik und der Biologie in Forschung und Lehre zur Anwendung gelangen. Hierbei sollen besonders jene Verfahren Berücksichtigung finden, die meist unter dem Begriff „Ultramikroanalyse" zusammengefaßt werden und die die Untersuchung von Mengen in der Größenordnung von 10^{-9} bis 10^{-15} g ermöglichen.

Folgende Originalarbeiten bilden den weiteren Inhalt des Heftes: *Kolthoff* und *Jacobsen* berichten über die coulometrische und amperometrische Titration von Mangan(II), (III) und (VII) an der rotierenden Platinelektrode in pyrophosphathältiger Lösung. — *Dunbar* und *Knuteson* beschreiben die kristallographischen Eigenschaften einiger Aminpikrate zum Zweck ihres qualitativen Nachweises (52 Abb.). — *Cheronis, Stein* und *Levey* bringen eine Abhandlung über die mikropräparative Darstellung organischer Derivate und die hierfür erforderliche Minimalkonzentration der Reaktionspartner. — *Kofler, Delande* und *Lacourt* geben eine Unterscheidungsmöglichkeit der optischen Antipoden der Glutaminsäure am Heiztischmikroskop an. — *Ronzio* berichtet über die Bestimmung von Formaldehyd und Glyoxylsäure im Wege ihrer Oxydation. — *Ma, Logun* und *Mazzella* geben ein Verfahren zur gravimetrischen Mikrobestimmung der Carbonylgruppe durch Umsetzung zum Dinitrophenylhydrazon an. — Eine Mitteilung von *Gustin* betrifft eine Modifikation des Mikroverfahrens nach *Dumas*. — *Weill* und *Bedekian* beschreiben eine kolorimetrische Methode zur Bestimmung freien Aminostickstoffs in der Größenordnung von 0,03 bis 0,4 Millimol. — Ein selektiver Nachweis von o-Phosphat mit Hilfe von o-Dianisidinmolybdat wurde von *Robinson* und *West* ausgearbeitet. — *Langer* beschreibt einen elektrographischen Apparat mit transparenter Kathode zur direkten Beobachtung der Abscheidungsbilder, *Bush* ein Zentrifugal-Glasfilter sowie ein Aufsatzgerät zur Verdampfung kleiner Mengen Flüssigkeit. — Ein kurzer historischer Überblick über die Geschichte der Metropolitan Microchemical Society of New York entstammt der Feder von *L. K. Yanowski*.

Etwa ein Drittel des Umfanges der neuen Zeitschrift ist dem Referatenteil gewidmet, der Arbeiten mikrochemischen Inhalts aus der Zeit von Januar 1955 bis Juli 1956 berücksichtigt. Die Referate bringen den Titel der Arbeit, deren Autoren, das betreffende Zeitschriftzitat und eine aus etwa 5 bis 25 Worten bestehende Inhaltsangabe. Die Systematik dieses Referatenteils ist, solange hierfür kein Register vorliegt, einigermaßen problematisch. Unter den 359 Referaten finden sich nicht weniger als 154 Arbeiten, die in ‚Mikrochimica Acta' publiziert wurden. *M. K. Zacherl*-Wien

N. D. Cheronis and *J. B. Entrikin:* **Semimicro Qualitative Organic Analysis.** The Systematic Identification of Organic Compounds. 2. Aufl., XIV, 774 S. New York: Interscience Publishers. 1957. Geb. $ 9,00.

Gegenüber der 1. Auflage ist nicht nur der Umfang wesentlich größer, es handelt sich hier praktisch um ein neues Buch. Auf dem Gebiet der systematischen organischen Analyse — seit langer Zeit ein Sorgenkind der Analytiker — wurden im Lauf der jüngst vergangenen Zeit nicht unwesentliche Fortschritte erzielt, nicht zuletzt durch die Einbeziehung mikropräparativer Methoden, an deren Entwicklung die beiden Verfasser wesentlich beteiligt sind. Das vorliegende Werk wendet sich nicht nur an die Studierenden und ist daher als Unterrichtsbehelf mit sehr eingehenden Angaben über Apparate, Geräte, deren Handhabung, die Durchführung grundlegender Laboratoriumsmethoden, aber auch mit Übungsbeispielen ausgestattet; es soll auch dem praktischen Gebrauch im Industrie- und Forschungslaboratorium dienen und enthält daher einen umfangreichen Tabellenapparat und eine Fülle von Literaturhinweisen, mit deren Hilfe der Analytiker in die Lage versetzt wird, die Identifizierung einer sehr großen Zahl von Verbindungen mit einem hohen Maß an Sicherheit vorzunehmen. Die Verfasser haben

es verstanden, alle modernen Hilfsmittel zur Charakterisierung organischer Substanzen, die unter Verwendung kleiner Mengen durchführbar sind, für die Zwecke der systematischen Analyse zu verwerten. Angefangen von den physikalischen Methoden der Trennung und Reinigung (Kristallisation, Destillation, Sublimation, Extraktion, Chromatographie, Ionenaustausch), über die Bestimmung physikalischer Konstanten (Schmelzpunkt, Siedepunkt, Brechung, Dichte, optische Drehung, Molekulargewicht) werden Löslichkeitsproben, Verglühen, die Prüfung auf anwesendes Wasser, auf ungesättigten oder aromatischen Charakter, auf saure oder basische, reduzierende oder oxydierende Funktion, das Verhalten beim Schmelzen und Abkühlen und schließlich die Elementaranalyse zur Voruntersuchung der Probe herangezogen. Diese und die anschließende Ermittlung funktioneller Gruppen durch allgemeine chemische Reaktionen bedient sich weitgehend der Tüpfelmethodik. Die Auswertung des Infrarotspektrums wird als weiteres Hilfsmittel zum Nachweis funktioneller Gruppen herangezogen. Die Zuordnung des Untersuchungsmaterials in eine bestimmte Verbindungsklasse kann auf Grund dieser Befunde erfolgen. Schließlich wird die endgültige Identifizierung durch präparative Herstellung eines oder mehrerer charakteristischer Derivate je nach der Zugehörigkeit zu einer dieser Verbindungsklassen durchgeführt. Die sinngemäße Auswertung all dieser Befunde an Hand der umfangreichen Tabellen und Literaturangaben, die den vierten Teil des Buches bilden, führt den Analytiker dann zu einer eindeutigen Aussage über das Vorliegen bestimmter Substanzen.

Die exakte, schrittweise Durchführung des systematischen Analysenganges, wie ihn dieses Buch vermittelt, fordert experimentelles Geschick und Erfahrung in der Bearbeitung kleiner Substanzmengen, führt aber dann auch zum Erfolg und ist für den Organiker in Forschung und Praxis von größtem Wert. Das Buch ist geeignet, als wertvolles Hilfsmittel zur gediegenen Ausbildung der Studierenden und zur Förderung der Aufgabe analytischer Laboratorien zu dienen. *M. K. Zacherl*-Wien

F. Seel: **Atombau und chemische Bindung.** Eine Einführung in die moderne Theorie der chemischen Bindung auf anschaulicher Grundlage. Mit 23 Abb. und 3 Tabellen, VII, 47 S. Stuttgart: F. Enke. 1956. DM 6,—.

Die Theorie des Atombaues und der damit aufs engste zusammenhängenden chemischen Bindung in anschaulicher Deutung für den Chemiker darzustellen, ist ein begrüßenswerter Beitrag zur Einführung in die allgemeine chemische Ausbildung, die ohne eine gewisse Kenntnis auf diesem Gebiet nicht möglich ist, sich aber im allgemeinen nicht auf weitgehende mathematische und physikalische Vorbildung stützen kann. Die verschiedenen Bindungstypen, die ja oft durch die übliche Formulierung mit Valenzstrichen nicht richtig wiedergegeben werden können, der ungesättigte oder aromatische Charakter, die Mesomerie (um nur einige Beispiele zu nennen) erschließen sich dem Verständnis und der Vorstellung erst auf elektronentheoretischer Grundlage. Dem Verfasser ist es gelungen, auf nur wenigen Seiten unter Zuhilfenahme gut gewählter Abbildungen eine didaktisch vorzügliche Darstellung der modernen Anschauungen zu bringen. *M. K. Zacherl*-Wien

Mikrochimica Acta 1957

Sachregister — Subject Index — Table des matières

Qual. = Qualitative Reaktionen — Qualitative Reactions — Réactions qualitatives.
Grav. = Gravimetrie — Gravimetric Analysis — Analyse gravimétrique.
Vol. = Maßanalyse — Volumetric Analysis — Analyse volumétrique.
Chrom. = Chromatographie — Chromatographic Analysis — Analyse chromatographique.
Kol. = Kolorimetrie, Photometrie, Spektrophotometrie — Colorimetric, Photometric, Spectrophotometric Analysis — Colorimétrie, Photométrie, Spectrophotométrie.
El. = Elektrochemische Methoden — Electrochemical Methods — Méthodes électrochimiques.
Krist. = Kristallographie — Cristallography — Cristallographie.
Spektr. = Spektralanalyse — Spectral Analysis — Analyse spectrale.
App. = Apparatives — Apparatus — Appareilles.
Div. = Diverses — Miscellanous — Divers.

	Qual.	Grav.	Vol.	Chrom.	Kol.	El.	Krist.	Spektr.	App.	Div.
Acétates de quinols										241
Acide succinique	341									
Acides anthraquinone-sulfoniques	341									
Acides diméthyl 2,3- et 3,4-phénylarsoniques	705									
Acides diphénylarsoniques	161									
Acides gras, supérieurs				469						
Acides hydroxystéariques				480						
Acides *o*-, *m*- et *p*-méthylphénylarsoniques	796									
Acides naphtylarsoniques	699									
Acides phénylarsoniques	161									
Ag	310									
α-Alanin(e)	341									
Alcohols, secondary Alcools, secondaires Alkohole, sekundäre	341									

	Qual.	Grav.	Vol.	Chrom.	Kol.	El.	Krist.	Spektr.	App.	Div.
Amides des acides carboxyliques			837							
Amino acids — Aminosäuren				689	326					
Amphetamin(e)	577									
Anaesthésiques locaux							427			
Analyse à touche, organique	341									
	726									
Analyse, qualitative	567									
Analyse du gaz										85
Analyseur d'odeurs									385	385
Anthrachinonsulfosäuren Anthraquinone sulfonic acids	341									
Anticatalyse — Anticatalysis Antikatalyse										128
Arzneimittel							103			
Aureomycin-Nitrat Aureomycin nitrate	378						378			
Ba	334				150					
$BaSO_4$					150					
Benzedrin(e)	577									
Benzylidène-2 hydrazide	501						501			
Bernsteinsäure	341									
Bi			1							
Bisulfures de thiuram			844							
Book reviews										140
										234
										850
Br						289				
Buchbesprechungen										140
										234
										850
C	496	113	448			553			224	545
Ca	334		1		24					
Capillary cells					30					
Carbamates			844							
Carbonyl Compounds Carbonylverbindungen						615				
Carboxylic acid amides Carbonsäureamide			837							
Cd			1							
Ce	334									
Chinolacetat										241
Chloranil(e)	341									
Chromatographie sur papier Chromatography on paper				269					474	
Cl						289				
Co		784	784							
Communications										134

	Qual.	Grav.	Vol.	Chrom.	Kol.	El.	Krist.	Spektr.	App.	Div.
Communications										230
										616
										755
										850
Composés carbonyliques						615				
Conteben	501						501			
Cuvettes capillaires					30				30	
Détermination du poids moléculaire									254	254
									644	644
1,2-Diketones — 1,2-Dicétones — 1,2-Diketone	341									
Dilurate de l'hydrazide isonicotinique	501						501			
2,3-, 3,4-Dimethylphenyl arsinic acid — 2,3-, 3,4-Dimethylphenylarsinsäure	501						501			
α-Dimethylpiperazin(e) α-Diméthylpiperazine	296									
Diphenyl arsinic acid Diphenylarsinsäure	161									
Dithiocarbamate			844							
Double bound — Double liaison — Doppelbindung						587				
Druckregler									224	
Drying apparatus									563	
Drying oven				71					71	
E 605	306									
Education	131									
Electrochromatographie, micro — Electrochromatography, micro Elektrochromatographie, Mikro				720		720				
Electron microscopy Elektronenmikroskopie										527
Enseignement	131									
Ergothionein Ergothionéine							80			
Éthylxantogénate de potassium					661					
Étuve pour séchage				71					71	
F	751	113	396		809					
		510								
Fatty acids, higher				469						
Fe	131		1		215					
Fettsäuren, höhere				469						
Flame photometry Flammenphotometrie					35					
					150					

	Qual.	Grav.	Vol.	Chrom.	Kol.	El.	Krist.	Spektr.	App.	Div.
Flame photometry Flammenphotometrie					183					
Flavone(s)	196									
Füllvorrichtung									226	
Gasanalyse — Gas analysis										85
Glucose — Glukose					769					
Glyceride(s)				469						
H		113	448						224	241
										545
Halogene — Halogènes Halogens						289				
H-Discharge lamp					125				125	
Hydrazide isonicotinique	501						501			
Hydroxystearic acids Hydroxystearinsäuren				480						
I			520			289				
Isonicotinic acid hydrazide Isonikotinsäurehydrazid	501						501			
Isonicotinic acid hydrazide diliturate — Isonikotinsäurehydraziddiliturat	501						501			
1-Isonicotinyl-2-benzylidene-hydrazide — 1-Isonikotinyl-2-benzyliden-hydrazid	501						501			
1-Isonicotinyl-2-isopropyl hydrazide — 1-Isonikotinyl-2-isopropylhydrazid	501						501			
J			520			289				
Kaliumäthylxanthogenat					661					
Kapillarküvetten					30					
Kupferbergbau, urzeitlicher								174		
Lampe à hydrogène à cathode creuse					125				125	
Li					607					
Livres, revues										140
										234
										850
Lockstoffanalysator									385	385
Local anaesthetics Lokalanästhetica							427			
Médicamenteux Medicinals							103			
Métaux de la mine du platine					625					
Méthode du four annulaire	751									417
o-, *m*-, *p*-Methylphenyl arsinic acid — *o*-, *m*-, *p*-Methylphenylarsinsäure	796									
Mg			1		24					
Microscopie électronique										527

	Qual.	Grav.	Vol.	Chrom.	Kol.	El.	Krist.	Spektr.	App.	Div.
Micro sublimation Mikrosublimation										390
Mine de cuivre dans les temps primitifs								174		
Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften										134
										230
										616
										755
										850
Mn			1							
Molekulargewichtsbestimmung — Molecular weight determination									254	254
									644	644
Morphin(e)				167	167					
N	496		96					227	545	
			368							
$NaMe(II)(UO_2)_3(CH_3COO)_9$		784	784							
Naphtalène — Naphthalene Naphthalin	341									
Naphthyl arsinic acids Naphthylarsinsäuren	699									
NH_2										744
Ni		784	1							
			784							
Nicotine — Nikotin	724		572							724
Nitrat(e)	506									
Nitrate d'auréomycine	378						378			
O		647	313							
Odor analyzer									385	385
P	159									
Papierchromatographie				269					474	
Parathion	306									
Parr-Bombe, macro Parr-Bombe, makro									658	
Pb	334		1							
Peroxides — Peroxyde(s)			840							
Pervitin(e)	577				577					
Phenyl arsinic acid Phenylarsinsäure	161									
Phosphate, kondensierte Phosphates, condensed Phosphates, condensés				594						
Photométrie à flamme					35					
					150					
					183					
Piperazin(e)	296						296			
Platinmetalle — Platinum metals					625					

	Qual.	Grav.	Vol.	Chrom	Kol.	El.	Krist.	Spektr.	App.	Div.
Potassium ethylxanthate ..					661					
Prehistoric copper mining..								174		
Quinol acetate										241
Re			354							
Ringofenmethode Ring oven method	751									417
S		361	19							
			421							
Spectroscopie — Spectroscopy — Spektroskopie ..									823	823
Spot test analysis, organic..	341									
	726									
Sr	334									
Strychnin(e)	736									
Succinic acid	341									
Succinimid(e)	341									
Sulfamide(s) Sulfonamide(s).....							145			
Sulfit(e)	640									
Th	334		1		668					
Thiuramdisulfide Thiuram disulfides			844							
Tibion(e)	501						501			
Tibion(e)-*p*-nitrophenylhydrazon(e)	501						501			
Tl			318							
Toxicologie — Toxicology Toxikologie									714	
Trockenapparat									563	
Trockenschrank				71					71	
Tüpfelanalyse, organische ..	341									
	726									
Tyrosin(e)						405				
U				485		485				
Unterricht	131									
V					803					
Vakuum-Umlaufverdampfer									613	
Wasserstoffkathodenlampe .					125				125	
Zn			1							

Herausgeber, Eigentümer und Verleger: Springer-Verlag in Wien, I., Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. *Michael Karl Zacherl*, Wien, XIX., Chimanistraße 21.
Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien, IX., Lustkandlgasse 52